UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Caracterização e seleção de gorduras de sementes do gênero *Theobroma* para aplicação tecnológica

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **María Victoria Gilabert Escrivá,** aprovada pela Comissão Julgadora em 08 de agosto de 2002.

Campinas, 08 de agosto de 2002

Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves
Presidente da Banca

María Victoria Gilabert Escrivá

ORIENTADORA: **Dra. Lireny Ap. Guaraldo Gonçalves**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de doutora em Tecnologia de Alimentos

Campinas – SP – Brasil
2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
G37c
V ____ EX ____
TOMBO BC/ 51364
PROC 16.837/02
C ____ D X
PREÇO R$ 11,00
DATA 25/10/02
Nº CPD ____

CM00175727-8

BIB ID 265410

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

G37c

Gilabert-Escrivá, María Victoria
Caracterização e seleção de gorduras de sementes do gênero theobroma para aplicação tecnológica / María Victoria Gilabert –Escrivá. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Theobroma. 2.Gordura. 3.Bolo. 4.Sorvete. I.Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Vargas de Oliveira Figueira
(Membro)

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
(Membro)

Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García
(Membro)

Dr. Renato Grimaldi
(Membro)

Profa. Dr. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
(Membro)

Dr. Valdecir Luccas
(Membro)

000250171

AGRADECIMENTOS

Á professora LIRENY, pela orientação, dedicação, amizade e sobretudo pelo carinho com que me tratou durante estes anos.

Aos Professores membros da banca, pelas sugestões, pela ajuda e pela paciência.

Ao meu amigo Rogério Silva, doutorando dedicado aos Theobromas, que me forneceu todas frações lipídicas para caracterização.

Ao amigo Eniel da Embrapa de Belém, que forneceu as sementes de cupuaçu, em condições excelentes de qualidade.

Ao amigo e professor Figueira, pelo carinho no acompanhamento de nosso trabalho e colaboração ímpar em todos os momentos, desde a obtenção dos materiais em bancos de germoplasma até a defesa.

À minha família brasileira, que com tanto carinho me acolheu

À Thais, pela amizade, pelos bons momentos e pela ajuda no final, quando tudo estava complicado.

À Niurka e Riqui, pela AMIZADE.

À Eliete, Ângela, Caroline, Sylaine, María, Marinalda, Juliana, foi muito importante contar com vocês do meu lado no dia-a-dia.

Ao pessoal "fixo" do Laboratório de Óleos, onde sempre fui bem tratada e passei muitos bons momentos, representado atualmente por Daniel, Renato, Rosana, Camila, Tiago, Juliana, Claudia.

Aos amigos do Lab. de frutas, minha segunda casa na FEA, representados pela Ana, Kelly, Gabi, Amanda, Luciane, Rafaella.....

Ao pessoal do CHOCOTEC, que me ajuda incondicionalmente quando preciso: Ana Lúcia, Luccas, Marise, Fernanda...

Aos AMIGOS brasileiros, que me trataram tão bem, sem eles não teria sido possível este trabalho

Aos AMIGOS espanhóis, que esperaram por mim.

Ao professor Salvador, pela amizade e também pelo uso da sorveteira

Aos professores Nilo e Cida, pela concessão dos equipamentos necessários para a elaboração dos bolos

À Fapesp, pela concessão da bolsa e do apoio financeiro, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

À Cargill Alimentos, representado pela Déborah e a Fernanda e sua equipe pela concessão das instalações e as amostras usadas neste trabalho.

À Danisco Cultor Brasil representado pela Ana Beatriz, pela concessão de amostras.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP pela acolhida para o doutorado

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 1

1.- TAXONOMIA 3

2.- CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS, ORIGEM E USO POPULAR 4
2.1.- CACAU (*Theobroma cacao* L.) 4
2.2.- CACAUI (*Theobroma speciosum*) 5
2.3.- CACAU JACARÉ (*Herrania mariae*) 5
2.4.- CACAU DO PERU (*Theobroma bicolor*) 6
2.5.- CUPUI (*Theobroma subincanum*) 6
2.6.- CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) 7
2.7.- CACAUI (*Theobroma sylvestre*) 12
2.8.- CABEÇA DE URUBU (*Theobroma obovatum*) 12
2.9.- CACAU BRAVO (*Theobroma microcarpum*) 12

3.- MANTEIGA DE CACAU 12
3.1.- COMPOSIÇÃO 12
3.2.- POLIMORFISMO 14
3.3.- DESVANTAGENS DA MANTEIGA DE CACAU 18

4.- GORDURAS DO GÊNERO THEOBROMA 18

5.- SUBSTITUTOS DA MANTEIGA DE CACAU 20
5.1.- CARACTERÍSTICAS 20
5.2.- CLASSIFICAÇÃO 20
5.2.1.- CBEs Naturais 21
5.2.2.- CBE/CBM/CBI/ cis-CBX 21
5.2.3.- CBX/CBS não laúricos ou trans-CBX/CBR ou Sucedâneos 21
5.2.4.- CBS laúricos 22
5.3.- VANTAGENS DOS CBEs 22
5.4.- DETERMINAÇÃO DE CBEs EM CHOCOLATE 22
5.5.- POSSÍVEIS SUBSTITUTOS DA MANTEIGA DE CACAU: GORDURAS EXÓTICAS. 23
5.5.1. Manteiga de Illipe (*Shorea stenoptera*) 24
5.5.2. Manteiga de Kokum ou "goa butter" (*Garcinia indica*) 24
5.5.3. Manteiga de Manga *(Manguifera indica)* 26
5.5.4. Manteiga de Sal *(Shorea robusta)* 26
5.5.5. Manteiga de Shea ou karité *(Butyrospermun parkii)* 27
5.5.6. Manteiga de Phulwara *(Madhuca butyraceae)* 27
5.5.7. Óleo de palma fracionado 27

6.- APLICAÇÕES DE GORDURAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS 28
6.1. ASPECTOS GERAIS 28
6.2. GORDURA HIDROGENADA 29
6.3. BOLOS: IMPORTÂNCIA DA GORDURA 30
6.4. SORVETES: IMPORTÂNCIA DA GORDURA 31
6.5. MARGARINAS 33
6.6. GORDURAS TÉCNICAS ("SHORTENINGS") 33

7.- PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA: REFINO DA GORDURA 34
7.1. NEUTRALIZAÇÃO 34
7.2. DESODORIZAÇÃO 34

8.- PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE GORDURAS ESPECIAIS 35
8.1.- HIDROGENAÇÃO 35
8.2.- FRACIONAMENTO 35
8.3.- INTERESTERIFICAÇÃO 36
8.3.1. Interesterificação Química 36
8.3.2. Interesterificação Enzimática 36

9.- PROPRIEDADES FÍSICAS DE UMA GORDURA 37
9.1. PONTO DE FUSÃO DE UMA GORDURA 37
9.2. TEOR DE SÓLIDOS 37
9.3. CURVA DE CRISTALIZAÇÃO E DE FUSÃO COM DSC 37

10.- ANÁLISE SENSORIAL 38
10.1. TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE 39
10.2.TESTE DE CONSUMIDOR OU AFETIVO 40

11.- ANÁLISE INSTRUMENTAL 40
11.1. TEXTURA EM BOLOS 41
11.2. AUMENTO DE VOLUME DO SORVETE (*OVERRUN*) 42

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 43

CAPÍTULO 2: FATTY ACID AND TRIACYLGLYCEROL COMPOSITION AND THERMAL BEHAVIOR OF FATS FROM SEEDS OF BRAZILIAN AMAZONIAN *THEOBROMA* SPECIES 53

ABSTRACT 55

INTRODUCTION 56

MATERIALS AND METHODS 58
PLANT MATERIAL 58
SAMPLE PREPARATION 58

GAS CHROMATOGRAPHY OF FATTY ACID METHYL ESTERS 58
IODINE VALUE 58
LIQUID CHROMATOGRAPHY OF TRIACYLGLYCERIDES 58
SLIP MELTING POINT 59
SOLID FAT CONTENT 59
STATISTICS 59

RESULTS AND DISCUSSION 59
FATTY ACID COMPOSITION 59
IODINE VALUE 61
MELTING POINT 62
TRIACYLGLYCEROL COMPOSITION 62
SOLID FAT CONTENT BY NMR 65

CONCLUSION 68

REFERENCES 65
ANEXO 1: Fotografias obtidas dos frutos de *Theobromas* 71

CAPÍTULO 3: COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS DO GÊNERO *THEOBROMA* 75

RESUMO 75

ABSTRACT 75

1.- INTRODUÇÃO 78

2.- MATERIAL e MÉTODOS 79
2.1.- MATERIAL 79
2.2.- MÉTODOS: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) 79

3.- RESULTADOS 80
3.1.- CRISTALIZAÇÃO 80
3.2.- FUSÃO 83
3.3.- CURVA DE SÓLIDOS por DSC: 87

4.- CONCLUSÕES 90

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91
APÊNDICE 1: Teor de sólidos e ponto de fusão (5% de sólidos) calculado por DSC das gorduras de *Theobromas* estudadas. 93
APÊNDICE 2: Parâmetros de fusão das amostras estudadas obtidos por DSC 94

CAPÍTULO 4: ESTUDO CALORIMÉTRICO POR DSC DE MISTURAS DE GORDURAS DE *THEOBROMAS*: PARÂMETROS TÉRMICOS E COMPATIBILIDADE COM A MANTEIGA DE CACAU 97

RESUMO 99

ABSTRACT 100

1.- INTRODUÇÃO 101
2.- MATERIAL E MÉTODOS 105
2.1.- MATERIAL 105
2.2.- MÉTODOS 105

3.- RESULTADOS 106
3.1.- MISTURAS SEM MANTEIGA DE CACAU 106
3.1.1.- Curvas de sólidos 106
3.1.2.- Comportamento de fusão 107
3.1.3.- Propriedades das misturas 108
3.1.3.1.- Dureza 108
3.1.3.2.- Resistência ao calor 110
3.1.3.3.- Fusão na boca 111
3.1.3.4.- Residual ceroso 111
3.1.3.5.- Ponto de fusão 112
3.2.- MISTURAS COM MANTEIGA DE CACAU 112
3.2.1.- Misturas com cupuaçu 112
3.2.2.- Misturas com *T. bicolor* 113

4.- CONCLUSÕES 115

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116

CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DE GORDURA ZERO-*TRANS* PURA E DESODORIZADA DE CUPUAÇU (*T. grandiflorum* Schum.), EM PANIFICAÇÃO 119

RESUMO 121

ABSTRACT 122

1-. INTRODUÇÃO 123

2.- MATERIAL E MÉTODOS 129
2.1.- MATERIAL 129

2.2.- EQUIPAMENTOS 129
2.3.- MÉTODOS PARA ANÁLISE DA GORDURA 129
2.4.- EXTRAÇÃO DA GORDURA 130
2.5.- REFINO DA GORDURA 130
2.6.- PROCEDIMENTO DOS TESTES DE APLICAÇÃO DA GORDURA 130
2.6.1.- Bolo inglês 131
2.6.1.1.- Formulação 131
2.6.1.2.- Procedimento 131
2.6.1.3.- Análise sensorial 132
2.6.1.4.- Análises físicas 132

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO 133
3.1.- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 133
3.2.- BOLO INGLÊS 133
3.1.1.- Análise sensorial 133
3.1.1.1.- *Teste de diferença do controle* 134
3.1.1.2.- *Teste de consumidor* 136
3.1.2.- Análises físicas 139
3.1.2.1.- Volume específico 139
3.1.2.2.- Análise de textura 140

4.- CONCLUSÕES 141

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 143

CAPÍTULO 6: NOVOS INGREDIENTES PARA SORVETES-GORDURA ZERO-*TRANS* PURA E DESODORIZADA E LIQUOR DE AMÊNDOAS DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum* Schum.) 145

RESUMO 147

ABSTRACT 148

1.- INTRODUÇÃO 149

2.- MATERIAL E MÉTODOS 155
2.1.- MATERIAL 155
2.2.- EQUIPAMENTOS 155
2.3.- MÉTODOS 156
2.4.- EXTRAÇÃO DA GORDURA 156
2.5.- REFINO DA GORDURA 157
2.6.- OBTENÇÃO DO LIQUOR DE CUPUAÇU 157
2.7.- PROCEDIMENTO DOS TESTES DE APLICAÇÃO DA GORDURA 157
2.7.1.- Composição do sorvete 157

2.7.2.- Procedimento 158
2.7.3.- Análise sensorial 158
2.7.4.- Análises físicas 159

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO 159
3.1.- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 159
3.1.1.- Gorduras 159
3.1.2.- *Liquor* de cupuaçu 160
3.2.- ANÁLISES DOS SORVETES 162
3.2.1.- Análise sensorial do sorvete. 162
3.2.1.1.- *Teste de diferença do controle do sorvete de chocolate* 162
3.2.1.2.- *Teste de consumidor do sorvete de chocolate* 163
3.2.1.3.- *Teste de consumidor do sorvete de liquor de cupuaçu* 167
3.2.2.- Cálculo do *overrun* 168
4.- CONCLUSÃO 171

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 172

CAPÍTULO 7: COMPORTAMENTO DE CRISTALIZAÇÃO ESTÁTICA DE GORDURAS BRASILEIRAS (GÊNERO *THEOBROMA* E *HERRANIA*) 175

RESUMO 177

ABSTRACT 178

1.- *INTRODUÇÃO* 178

2.- MATERIAL E MÉTODOS 181
2.1.- MATERIAL 181
2.2.- MÉTODOS 182
2.2.1.- Análise microscópica dos cristais 182
2.2.2.- Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 183

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO 183
3.1.- MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (PLM). 183
3.2.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) 185

CONCLUSÕES 188

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 195

CONCLUSÕES GERAIS 197

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 1

	Pag.
Tabela 1- Principais triacilglicerídios de manteiga de cacau de diferentes origens	13
Tabela 2. Tendência de cristalização de alguns óleos e gorduras	15
Tabela 3: Ponto de fusão (°C) e nomenclatura dos polimorfos de manteiga de cacau	17
Tabela 4. Composição em ácidos graxos das gorduras do gênero *Theobroma* estudadas, referenciadas na bibliografía	19
Tabela 5 - Características de composição requeridas por uma gordura como ingrediente do chocolate	20
Tabela 6. Composição triglicerídica de várias gorduras exóticas	23
Tabela 7. Composição em ácidos graxos de várias gorduras exóticas	25
Tabela 8. Principais triacilglicerídios das gorduras exóticas	26
Tabela 9. Ordem de apresentação das amostras para os provadores (para os dois testes, no caso do teste de consumidor não foi apresentado o padrão)	40
Tabela 10. Características mecânicas primárias e secundárias usadas na caracterização física e sensorial da textura de um alimento	42

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 2

	Pag.
Table 1. Main fatty acids and triacylglycerols (TAG) present in alternatives to cocoa butter fats (g/100 g)	57
Table 2. Fatty acid composition of *Theobroma* and *Herrania* seeds expressed in percent molar	60
Table 3. Iodine Value and slip melting point of *Theobroma* and *Herrania* fats	62
Table 4. Triacylglycerol composition (g/100g) of *Theobroma* and *Herrania* fats from seeds by HPLC or theoretical calculated by TRIGLIC	65
Table 5. Solid fat content (SFC) of *Theobroma* fats by NRM	67

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 3

	Pag.
Tabela 1: Parâmetros de cristalização de gorduras de *Theobromas* obtidos por DSC (valores médios e desvio padrão)	80
Tabela 2 . Composição triglicerídica das gorduras de *Theobroma*	83
Tabela 3: Médias da composição em ácidos graxos em % molar das amostras estudiadas pertencentes ao género *Theobroma*	85

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 4

	Pag.
Tabela 1. Teor de sólidos (DSC) em misturas de várias espécies de *Theobromas* em várias proporções	109
Tabela 2. Propriedades das misturas de gorduras de *Theobroma* realizadas em várias proporções, medidas no DSC	110

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 5

	Pag.
Tabela 1. Composição do bolo inglês	131
Tabela 2. Caracterização e composição em ácidos graxos das gorduras experimentais e os padrões comerciais	134
Tabela 3. ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com três gorduras diferentes (5% de significância)	136
Tabela 4. Valores resumidos do teste de consumidor, analisando a aceitação e rejeição geral para os três bolos	137
Tabela 5. Valores médios de volume específico dos bolos elaborados com as três gorduras	140
Tabela 6. Valores médios dos parâmetros de textura obtidos por análise de TPA (valores com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente a 5%)	141

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 6

	Pag.
Tabela 1. Composição da calda dos sorvetes	158
Tabela 2. Caracterização e composição em ácidos graxos das gorduras experimentais e os padrões comerciais	161

Tabela 3. Caracterização físico-química do *liquor* de cupuaçu e de cacau em base seca 161

Tabela 4. ANOVA do teste de diferença do controle para sorvete de chocolate formulado com três gorduras diferentes (5% de significância) 163

Tabela 5. Porcentagens de consumidores que aceitaram e rejeitaram cada amostra elaboradas com gordura comercial (G), gordura de cupuaçu desodorizada (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP) 167

Tabela 6. Valores de densidade e *overrun* dos sorvetes elaborados com as três gorduras e com o liquor de cupuaçu 170

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 7 **Pag.**

Tabela 1. Características de formas polimórficas de gorduras 179

Tabela 2. Diâmetro médio (μ) dos cristais formados a 25°C por 48h observados em PLM 185

Tabela 3. Parâmetros de fusão após cristalização a 25°C obtidos por DSC (5°C/min) 186

Tabela 4. Parâmetros de cristalização obtidos por DSC (2°C/min) 187

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 1 **Pag.**

Figura 1. Fluxograma e rendimento em escala industrial no beneficiamento de amêndoas de cupuaçu 11

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 2 **Pag.**

Figure 1. Chomatograms of *Theobroma* fats by HPLC 64

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 3 **Pag.**

Figura 1. Curvas de cristalização de gorduras de *Theobromas* 82

Figura 2. Curvas de fusão de gorduras de *Theobromas* 86

Figura 3. Porcentagem de sólidos medida por DSC 89

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 4 **Pag.**

Figura1. Fusão de misturas de *T. Bicolor: T. Silvestre* em várias proporções. 108

Figura 2. Curva de iso-sólidos das misturas de manteiga de cacau com 113

gordura de cupuaçu

Figura 3. Curva de iso-sólidos das misturas de manteiga de cacau com gordura de *T. bicolor* 114

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 5 **Pag.**

Figura 1. Curva de sólidos das três gorduras aplicadas (CP,CD,PF) 134

Figura 2. Ficha de aplicação do teste de diferença do controle 135

Figura 3. Ficha de aplicação do teste sensorial afetivo 138

Figura 4. Histogramas referentes aos resultados obtidos do teste de consumidor para bolo inglês formulado com gordura comercial (PF), gordura de cupuaçu desodorizada (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP) 139

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 6 **Pag.**

Figura 1. Curva de sólidos das três gorduras aplicadas (CP,CD,G) 160

Figura 2. Ficha de aplicação do teste de diferença do controle 164

Figura 3. Ficha de aplicação do teste de preferência de sorvete de chocolate 165

Figura 4. Histogramas referentes aos resultados obtidos do teste de consumidor para sorvete de chocolate formulado com gordura comercial (G), gordura de cupuaçu desodorizado (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP) 166

Figura 5. Histograma referente aos atributos avaliados no teste de consumidor para sorvete de cupuaçu formulado com liquor de cupuaçu parcialmente desengordurado e sem adição de gordura hidrogenada 168

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 7 **Pag.**

Figura 1. Tipos de cristais observados em cristalização de gorduras. 181

Figura 2. Curvas de cristalização de gorduras de *Theobroma* e *Herrania* após 48h a 25°C (100X). 189

Figura 3. Curvas de cristalização de gorduras de *Theobroma* e *Herrania* após 48h a 29°C (100X). 193

RESUMO

O gênero *Theobroma* pertence à família Sterculiaceae. As 22 espécies do gênero *Theobroma* estão restritas à América Tropical sendo que destas, 9 são encontradas na Amazônia brasileira: *T. cacao, T. camargoanum, T. bicolor, T. grandiflorum, T. microcarpum, T. obovatum, T. speciosum, T. subincanum, T. sylvestre.* A maioria das amêndoas destas espécies são ricas em gorduras livres de ácidos graxos *trans*. Dentre estas, destaca-se o *T. grandiflorum* (cupuaçu), cuja semelhança com o cacaueiro resultou em numerosas pesquisas para o seu aproveitamento, considerando tanto a substituição do *liquor* ou da manteiga de cacau (MC) na elaboração do chocolate, quanto a valorização de uma matéria-prima rica, do ponto de vista nutricional, a introdução de um produto com características organolépticas próprias na dieta regional e com cultivo orgânico.

Em função da composição (ácidos graxos e triglicerídeos) , as gorduras de *T. speciosum, T. sylvestre* e *T. bicolor* são alternativas potenciais a MC, e a de *T. microcarpum* poderia ser fonte de ácido behênico (10%). As gorduras de *T. grandiflorum, T. obovatum* e *T. subincanum,* são mais macias que a MC porém possuem interessantes pontos de fusão e curvas de sólidos satisfatórias para uso em diferentes tipos de alimentos (produtos de panificação e sorveteria, doces ou recheios de chocolate).

Durante a cristalização avaliada por DSC, a maioria das amostras apresentaram, comportamento muito semelhante. A fusão foi muito complexa, com dois ou mais picos, devido à fusão das formas mais instáveis e a recristalização em outras mais estáveis. A curva de fusão da MC mostrou somente um pico. Misturas de gorduras foram analisadas também por DSC concluindo que poderiam ser usadas em produtos derivados do chocolate. As misturas de manteiga de cacau com gordura de *T. bicolor* e de cupuaçu, mostraram compatibilidade.

A gordura de amêndoas de cupuaçu e aplicada em bolo tipo inglês e em sorvete de chocolate, e estudada através de análises físicas e sensoriais. Foi estudada a influência e aceitação de gordura de cupuaçu pura (CP) e desodorizada (CD) em bolo tipo inglês e em sorvete, em relação a um padrão com gordura comercial. No bolo, não houve diferença significativa (5%) entre os volumes

específicos nem na textura (TPA). No teste de diferença do controle constatou-se diferença significativa (5%) entre os três bolos, sendo o elaborado com CP mais diferente do controle. No teste de consumidor somente houve diferença significativa para a aparência (pouca intensidade).

O sorvete elaborado com CP diferiu significativamente (5%) dos outros dois. No teste de consumidor o atributo diferente foi o sabor. O sorvete menos preferido foi o elaborado com CP, e o mais preferido aquele elaborado com a gordura comercial. O sorvete elaborado com CD teve uma boa aceitação. O sorvete de *liquor* de cupuaçu (47% gordura), teve altíssima aceitação e nenhuma rejeição no teste de consumidor. Neste caso os provadores foram informados da presença de cupuaçu no sorvete.

As gorduras cristalizaram de forma estática durante 48h a 25 e 29°C. A cristalização foi observada para todas as espécies à 25°C, porém nem todas as gorduras cristalizaram a 29°C por 48h. Somente o *T. bicolor* mostrou tendência de cristalização clara e uniforme, tipo ß´ a 25°C e ß a 29°C. *T. speciosum* e *T. sylvestre* cristalizaram de forma rápida (pequenos cristais) e as de *T. cacao, T. subincanum, T. grandiflorum* e *T. obovatum* seguiram os mesmos padrões gerais de cristalização (cristais ß´ e ß médios). As técnicas de DSC e PLM demonstraram ser complementares, corroborando e esclarecendo resultados.

SUMMARY

The genus *Theobroma* belongs to Sterculiaceae family. The 22 *Theobroma* species are restricted to Tropical America. The nine species occurring in Brazil restricted to the Amazon basin are: *T. grandiflorum, T. obovatum, T. subincanun, T. camagoanum, T. speciosum, T. sylvestre, T. microcarpum, T. bicolor* and *T. cacao*. All of them are present in the rainforest, producing without pesticides or fertilisers, and could be characterised like organic products. Mostly of these fruits beans are rich in fat, without *trans* fatty acids. Among them detaches *T. grandiflorum* (cupuassu), which similarity with cocoa tree, originated many research in order to profit its crop, like cocoa bean or cocoa butter (CB) substitute, or with the aim to profit a rich raw material, from nutrition point of view, and the introduction of a new product with regional organoleptic characteristics.

Analysis of fatty acid and triacylglycerol composition showed that fats from *T. speciosum, T. sylvestre* and *T. bicolor* are potential cocoa butter alternatives, alone or applied in mixtures, while *T. microcarpum* might be an excellent source of behenic acid. Fats from *T. grandiflorum, T. obovatum* and *T. subincanum* are softer than cocoa butter, but have an interesting melting point, below body temperature, and satisfactory melting curve for use in foods, such as bread, cake, ice-cream or chocolate fillings.

During crystallization (DSC), most samples had very similar behavior, showing only one peak, however, fats from *T sylvestre* and *T. speciosum* presented two main peaks. Melting behavior was very complex with two or more peaks during heating, due to melting of unstable forms and crystallization in more stable ones. Cocoa butter had a different behavior, with only one peak in the curve. Mixtures were made with some fats. In general terms, they cannot be used directly as CBEs, but could be used in chocolate derivatives. With the same objective, mixtures of cocoa butter with *bicolor* and cupuassu fats were done, and showed clear compatibility. Mixtures with more than 40% of cupuassu or *bicolor*, showed like cocoa butter improvers (CBI) because, above 25°C, promoted an increase in the solid fat content. Consequently these mixtures have more heat resistance.

Cupuassu was applied in plain cake and chocolate ice-cream, and study by means of physical and sensory analysis. It was study the influence and agreement of raw cupuassu fat (CP) and deodorised (CD) in plain cake and ice-cream, respect to an standard product with commercial fat. The cake had not significant difference (5%) in specific volume nor texture (TPA). In difference from standard test there was significant difference (5%) among three cakes, being more different from standard the cake make with CP. Consumer test showed significantly different (5%) only the aspect (low intensity).

Ice cream made with CP was different (5%) to the other two. Taste was significantly different (5%) from the rest in the consumer test. The ice cream less preferred was that made with CP, and the most preferred, with standard fat. However, ice-cream made with CD has good acceptance. Ice-cream made with integral cupuassu liquor (47% fat), had very high acceptance and no rejection in consumer test. In last case, consumers were informed of the presence of cupuassu in the product.

Fats crystallised in static way during 48h at 25° and 29°C. At 25°C crystallisation was observed for all the species, however at 29° only *T. bicolor* showed clear and complete crystallisation (ß´ type at 25°C and ß at 29°C). *T. sylvestre* and *T. speciosum* had a very fast crystallisation (small crystals) and *T. cacao, T. grandiflorum, T. subincanum* and *T. obovatum* followed the same main trends (cystals type ß´ and ß medium size). DSC and PLM showed as complementary techniques in order to asses and elucidate some results.

CAPÍTULO 1.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.- TAXONOMIA

O gênero *Theobroma* pertence à família Sterculiaceae juntamente com os gêneros *Herrania, Guazuma e Cola*. É constituído basicamente de espécies arbustivas, com altura variando de 5 a 15 m, podendo algumas delas alcançar até 20 m. As espécies são, em geral, umbrófilas, vivendo no estrato inferior da mata e, portanto, florescendo pouco. As espécies estudadas são diplóides (número de cromossomos 2n=20), ricas em amido, proteína e óleo e apresentam de 1 a 3% de teobromina. A cafeína está presente em algumas espécies.

O gênero *Theobroma* é de origem neotropical. O habitat natural envolve toda a bacia amazônica coberta pela floresta. Todas as espécies do gênero são encontradas no hemisfério ocidental, entre as latitudes 18° N e 15° S, que se estende do México até o limite sul da floresta amazônica. O clima é caracterizado por ocorrência de chuvas intensas e pesadas em períodos bem definidos, com temperatura alta e uniforme durante o ano, umidade relativa também alta e constante e muita sombra (Monteiro, s.d.). Este gênero é considerado o mais importante por ter como um de seus membros o cacau *(T. cacao)*. Segundo Cuatrecasas (1964), citado por Venturieri (1993), o gênero *Theobroma* possui seis secções:

- **Andropetalum** *(T. mammosum)*
- **Glossopetalum** *(T. angostifolium, T. canumanense, T. chocoense, T. cirmolinae, T. grandiflorum, T. hylacum, T. nemorale, T. obovatum, T. simiarum, T. sinuosun, T. stipulatum, T.subincanum)*
- **Oreanthes** *(T. bernouillii, T. glaucum, T. speciosum, T. sylvestre, T. velutinum)*
- **Ritidocarpus** *(T. bicolor)*
- **Telmatocarpus** *(T. gileri, T. microcarpum)*
- **Theobroma** (*T. cacao)*

As 22 espécies do gênero *Theobroma* estão restritas à América Tropical sendo que destas, 9 são encontradas na Amazônia brasileira: *T. cacao, T. camargoanum, T. bicolor, T. grandiflorum, T. microcarpum, T. obovatum, T. speciosum, T. subincanum, T. sylvestre.* Todas produzem frutos comestíveis e pelo menos das cinco primeiras pode-se fazer chocolate (Venturieri, 1993).

2.- CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS, ORIGEM E USO POPULAR

2.1.- CACAU (*Theobroma cacao* L.) ou Cacau verdadeiro

Fruto drupáceo ou subacáceo, pericarpo (casca) carnoso-consistente, variando na forma, tamanho e cor, podendo ser anguloso e elipsóideo como o cacau da Amazônia, ou grande e arrendondado como o cacau "criollo" da Venezuela; as sementes, de cor roxa, e em número de 20-40, tem forma quase arredondada e dispõem-se em 5 fileiras, sendo um pouco achatadas pela compressão mútua vertical; a testa é recoberta por uma camada escassa, branca e adocicada e encerra o embrião, composto de dois cotilédones plicado-enrugados.

O cacaueiro é, sem dúvida, uma planta americana, porém, como muitas outras, deixa uma interrogação quanto à sua área de origem na América. Do mesmo modo em que é visto cultivado em vários países da América Central e do Sul, é, ao mesmo tempo, encontrado em estado silvestre à sombra das florestas desses países. As classes populares o usam como simples fruta, consumindo a polpa *in natura* em forma de refresco, licor, ou ainda preparando um chocolate caseiro por processos rudimentares (Cavalcante, 1991).

A importância econômica do cacau é traduzida pelo consumo de chocolate, um alimento de alto valor nutritivo, sob as mais variadas formas e pela utilização da manteiga na indústria de cosméticos. À semelhança das outras espécies, possui uma polpa muito apreciada e o mel do cacau é usado na fabricação de vinho, vinagre, licores e geléia de boa qualidade (Monteiro, s.d.). Teores variáveis de gordura, entre 52 e 56%, em função da época de colheita e da região de cultivo entre outras causas (Carpenter *et al*, 1994; Berbert, 1976; Chaiseri *et al* 1989).

O maior centro produtor do Brasil é a Bahia, onde a cultura é controlada pelo CEPLAC (Centro de Pesquisa da Lavoura Cacaueira). O trabalho mais completo sob o ponto de vista da taxonomia do cacau é o de Cuatrecasas (1964). Durante todo o ano (excetuando de setembro a dezembro) encontra-se à venda nas feiras de Belém.

2.2.- CACAUI (*Theobroma speciosum) ou* Cacau sacha (Peru) – Chocolatillo (Bolívia)

Árvore mediana de até 15m de altura, tronco reto e copa relativamente pequena. Fruto globoso-elipsóideo, cerca de 10cm de comprimento ligeiramente pentagonal, com a casca levemente aveludada, amarela no fruto maduro; possui cerca de 20 sementes, com polpa esbranquiçada quase sem cheiro. A área geográfica desta espécie é a mais vasta de todos os *Theobromas*, abrangendo a Hiléia e estendendo-se daí para o nordeste até a parte sul da América Central. Cresce de preferência na mata de terra firme não inundável, sendo bastante dispersa mas não freqüente, e pouco cultivada (Cavalcante, 1991). As pessoas se deliciam com o cacaui, sorvendo a polpa das sementes ou preparando o refresco. Le-Cointe (1947), em Cavalcante (1991), informa que as sementes dão excelente chocolate. Frutos maduros entre fevereiro e abril algumas vezes são encontrados nas feiras (Cavalcante, 1991). O teor de gordura dos cotilédones é de 25,8% segundo Carpenter *et al.* (1994).

2.3.- CACAU JACARÉ (*Theobroma mariae ou Herrania mariae*) ou Cacau quadrado, Cacaurana, Cacauú.

Arbusto ou pequena árvore de tronco fino, esguio e sem ramificações. Fruto elipsóideo ou oval-oblongo com a extremidade estreitada, até 12cm de comprimento; pericarpo com 10 arestas longitudinais (5 mais salientes e 5 menos pronunciadas); polpa branca escassa de sabor adocicado (Cavalcante, 1991). Ocorre em toda a Amazônia de onde é originário, habitando o sub-bosque de mata virgem alta. Há divergências entre vários autores quanto à validade do gênero, mas para aqueles que conhecem a planta no campo, ao vivo, trata-se de um legítimo cacau e, portanto, um *Theobroma.* Esse tipo de cacau tem pouca expressão como comestível, porém, como fruta de sobrevivência na mata, tem valor estimável. Aparece ocasionalmente nas

feiras no início da estação chuvosa (Monteiro, s.d.). As sementes são ricas em gordura contendo 52,5% em base seca (Carpenter et al, 1994).

2.4.- CACAU DO PERU (*Theobroma bicolor);* Macambo (Amazônia peruana e colombiana); Pataste (com variações em vários países latino-americanos)

Comumente uma árvore de 5-8m de altura, porém na mata alta atinge até 25-30m, com o tronco reto e a copa relativamente pequena. Fruto volumoso oblongo-elipsóideo, até 30cm de comprimento e 12cm de diâmetro, pesando até 300g; pericarpo duro, lenhoso, com 10 arestas longitudinais e reticulação lenhosa entre as mesmas; sementes numerosas dispostas em 5 séries e envolvidas por uma polpa amarelada fibroso-sucosa, com odor incomum (Cavalcante, 1991). Sabe-se que o cacau do peru é uma espécie americana, não se podendo apontar com segurança sua região de origem, pelo fato de ser largamente cultivado desde o México até a Amazônia. Em alguns desses lugares é também encontrado em estado subespontâneo, ou mesmo silvestre na floresta densa ou aberta. Em Iquitos (Peru), é uma das fruteiras mais comuns nos quintais. O fruto é inconfundível, tanto pelas características externas do pericarpo quanto pelo odor, parecendo desagradável e semelhante ao da gasolina, e o sabor da polpa que lembra o da jaca (Cavalcante, 1991). As sementes descascadas contêm ao redor de 35% de gordura (Carpenter et al, 1994; Berbert, 1976; Chaiseri *et al.* 1989). Depois do cacau é a fruta mais amplamente cultivada, porém, em pequenas quantidades. Em nossa região essa fruta é geralmente desprezada, mas apreciada pelas populações dos altos rios, que preparam refresco da polpa e consomem as sementes após assadas. Na fronteira Brasil-Colômbia é comum nas feiras. Frutos em Belém, nos meses de janeiro a abril (Monteiro, s.d.).

2.5.- CUPUI (*Theobroma subincanum*) ou Cupuai, Cupurana - Cacao de monte, Cacao silvestre (Colômbia, Venezuela e Peru).

Árvore de porte mediano, raramente atinge os 20m de altura e 30cm de diâmetro no tronco, copa multirramificada. Fruto elipsóideo, 7-11cm de comprimento e 5-6cm de diâmetro, pericarpo duro e resistente, recoberto por um indumento semelhante ao cupuaçu verdadeiro. Sementes numerosas oblongas de 2-2,5cm, envolvidas pela

polpa, branco-amarelada, adocicada, sem cheiro. É uma espécie hileiana dispersa desde o Pará até a área amazônica dos países vizinhos. Habita geralmente na mata das terras altas, nas margens úmidas dos igarapés (Cavalcante, 1991).

Os frutos são bastante apreciados, servindo a polpa no preparo de refresco. São também muito procurados pelos animais trepadores da floresta, especialmente macacos. Normalmente encontrados nas feiras, algumas vezes em quantidade apreciável, nos meses de fevereiro a maio (Cavalcante, 1991). As sementes são muito ricas em gordura, com valores de até 48,8% por Carpenter *et al.* (1994).

2.6.- CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) Cupuaçu verdadeiro - (Bacau, Cacao blanco, Pastate, Patasthe, Patas, Lupu).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) pertence à família *Sterculiacea* sendo uma das frutas amazônicas mais importantes cultivada em toda a parte oriental da Hiléia Amazônica, o estado do Pará, Tocantins e norte de Maranhão de onde o Pará vem recebendo algumas remessas de frutos para suprir a demanda, sempre crescente. Também se encontra cultivo de espécimes isoladas nos estados de São Paulo, Bahia e Rio de Janeiro. O cupuaçu é espécie nativa do Pará, onde pode ser ainda encontrado em estado silvestre na mata virgem alta de várias localidades desse Estado. Fora do Brasil é cultivado também na Venezuela, Equador, Costa Rica, Colômbia, Trinidad Tobago, Gana, Martinica e São Tomé (Cavalcante, 1991; Venturieri et al., 1988; Villachica, 1996. citado por Vasconcelos, 1999). Em resumo, o cupuaçu pode ser encontrado em quase toda América tropical e úmida, como um componente do extrato intermediário da floresta, chegando a 20m de altura e 45cm de diâmetro do caule à altura do peito. Trata-se de uma pequena árvore de 4-8m quando cultivada. Tronco geralmente reto com a casca marrom-escura, fissurada, ramificação tricotônica. Fruto drupáceo ou bacáceo de forma elipsóidea ou oblonga, com as extremidades obtusas ou arredondadas, variando de 12-25cm de comprimento e 10-12cm de diâmetro, pesando até 1500g. Epicarpo rígido, lenhoso, com epiderme verde recoberta por um indumento ferrugíneo, pulverulento que se vai desprendendo com o manuseio do fruto; meso-endocarpo branco-amarelado cerca de 7mm de espessura; sementes em número

de 20-50 superpostas em 5 fileiras verticais, cada semente envolvida por copiosa polpa delicadamente fibrosa branco-amarelada, de sabor acidulado e cheiro característico, agradável. Na maturação os frutos caem sem o pedúnculo, ocasião em que exalam o cheiro característico, o que indica a perfeita maturação dos mesmos (Venturieri, 1984; Cavalcante, 1991).

A primeira safra ocorre no quarto ano após a germinação, porém a produção estabiliza-se somente após seis safras, ou seja, dez anos após o nascimento da árvore. A safra compreende o período das chuvas entre novembro e abril, com pico de fevereiro a abril. O fruto atinge a maturidade comercial entre 4 e 5 meses após a floração, quando o fruto desprende-se do pedúnculo e é coletado manualmente após a queda (coleta diária) (Silva, 1988; Aragão, 1992; Calzavara *et al.*, 1984). Os frutos caem mais a noite (50%) e pela manhã (30%). Devido à cicatriz deixada pelo pedúnculo, o fruto fica muito exposto ao ataque de fungos, bactérias e insetos (Venturieri, 1998).

Após a colheita podem permanecer em torno de uma semana em condições satisfatórias para o consumo ou beneficiamento, a partir daí entram em rápido processo de deterioração. A viabilidade do fruto pode ser testada raspando-se o indumento ferruginoso que recobre o fruto que, quando recém colhido apresenta casca verde, e amarronzada quando impróprio para consumo. Um outro sintoma da deterioração do fruto é a presença de manchas escuras "oleosas" ou "molhadas", que podem ser percebidas mesmo sem raspar. Recomenda-se que a maturação se complete na planta pois, uma vez colhido, o fruto não completa sua maturação e não desenvolve o sabor e aroma característicos (Vasconcelos, 1999).

O rendimento dos frutos é variável de acordo com o tamanho, a procedência, o período da safra e o método de extração. Os frutos pesam em média 1275g, com 43,4% de casca, 38,5% de polpa, 17,19% de semente e 2,85% de placenta (Venturieri, 1993).

Come-se o cupuaçu de várias maneiras, sendo a forma menos preferida o consumo da polpa, diretamente, *in natura*. O uso mais popular é em forma de refresco.

Existem ainda muitas formas, como sorvete, em picolé ou em pasta, doce sólido (tipo salame), balas com recheio de cupuaçú, bolos, tortas, pudim, creme nevado, suco concentrado, licor e geléia (Cavalcante, 1991). As sementes contêm 48% de uma gordura branca e aromática prestando-se para fabricação de chocolate. Os cotilédones contêm mais de 60% de gordura uma vez descascados (Carpenter *et al.*, 1994; Berbert, 1976; Chaiseri *et al.*, 1989). Já houve interesse por parte de algumas indústrias no aproveitamento das sementes para fabricação de doces, com excelentes resultados. Contudo, em virtude da exiguidade da matéria prima, sobreveio o desinteresse (Monteiro, s.d.).

É considerada como uma das culturas amazônicas com maior potencial devido as suas propriedades organolépticas e à diversidade de produtos obtidos a partir do fruto. As sementes são usadas para fabricar *cupulate* em pó, *cupulate* em tabletes meio-amargo, ao leite e branco, todos com cor, aroma e sabor similares aos do chocolate, porém com características muito peculiares (Nazaré, 1996).

A polpa apresenta umidade elevada (84,9-89%), pH ácido (3,2-3,6) e alto teor de acidez titulável (2-2,15% em ác. cítrico). Conta com baixos teores de amido (0,96%), gordura (0,48-2,35%) e proteína (0,53-1,92%). O teor de açúcares redutores varia de 2,8 a 3% e o de não redutores de 4 a 5,8%. As sementes correspondem a 15-21% do peso do fruto (de 35 a 50 sementes), dispostas em torno de um eixo central disposto em forma longitudinal em relação ao comprimento (Barbosa *et al.*, 1979; Chaar, 1980; Oliveira, 1981).

Foi detectada teobromina e cafeína em pequenas quantidades, porém foi detectado um suposto precursor, o ácido 1,3,7,9-tetrametilúrico em quantidades muito maiores (Hammerstone *et al.*, 1994).

Pode ser classificado segundo as suas características morfológicas nos seguintes grupos (Calvazara, 1970; Venturieri *et al.*, 1984; Ribeiro, 1992; Chaar, 1980):

- ✓ Cupuaçu redondo: frutos de extremos arredondados com peso de 1,5kg, casca com 6-7mm de espessura e sementes médias. É o mais comum.
- ✓ Cupuaçu casca fina: cilíndrico levemente anguloso nas laterais, casca de 4 a 5mm.

- ✓ Cupuaçu mamorana: frutos com casca grossa (7 a 9mm), com sementes grandes, anguloso nas laterais e peso de até 4kg.
- ✓ Cupuaçu de colares: sementes médias, largo na parte próxima ao pedúnculo e estreito na posterior, sem angulações laterais e casca entre 6 e 7mm.
- ✓ Cupuaçu mamau: semelhante ao redondo, porém sem sementes.

O despolpamento pode ser feito manual (tesouras) ou mecanicamente (despolpadeira de cacau) de acordo com a capacidade de produção (Lima, 1995 citado por Queiroz, 1999).

O processo de aproveitamento das amêndoas do cupuaçu inicia-se com a fermentação das sementes, que objetiva desenvolver compostos aromáticos característicos do aroma e sabor do chocolate, seguindo-se a secagem, torração, descascamento, moagem e prensagem para extração da manteiga de cupuaçu e formulação dos produtos em tabletes (Nazaré, 1990).

A fermentação vem sendo relatada desde 1969 por Coutinho, e estudada por outros pesquisadores como Vasconcelos (1999) e Mattietto (2001). A torração conta com vários experimentos relatados na bibliografia, porém os mais recentes de Aragão (1992) e de Queiroz (1999) mostram-se mais viáveis e confiáveis, sob o ponto de vista da objetividade das análises realizadas.

Venturieri, citado por Vasconcelos (1999), relatou que a cultura do cupuaçu cresceu em média 75% a cada ano nos últimos dez anos. Este crescimento aumenta a perspectiva de um melhor aproveitamento tecnológico. Além de ser uma cultura economicamente viável, o cupuaçuzeiro é uma planta com características que favorecem o seu cultivo em áreas já exploradas. Na Amazônia existem cerca de 100.000Km^2 de terras abandonadas, quase sempre tomadas por capoeiras. Estas áreas poderiam ser recuperadas e valorizadas com o plantio de cupuaçuzeiros em trilhas (Venturieri, 1993).

O fluxograma do processo industrial realizado por Lima (1995) citado por Queiroz (1999), para a obtenção de *cupulate em pó* é mostrado na Figura 1.

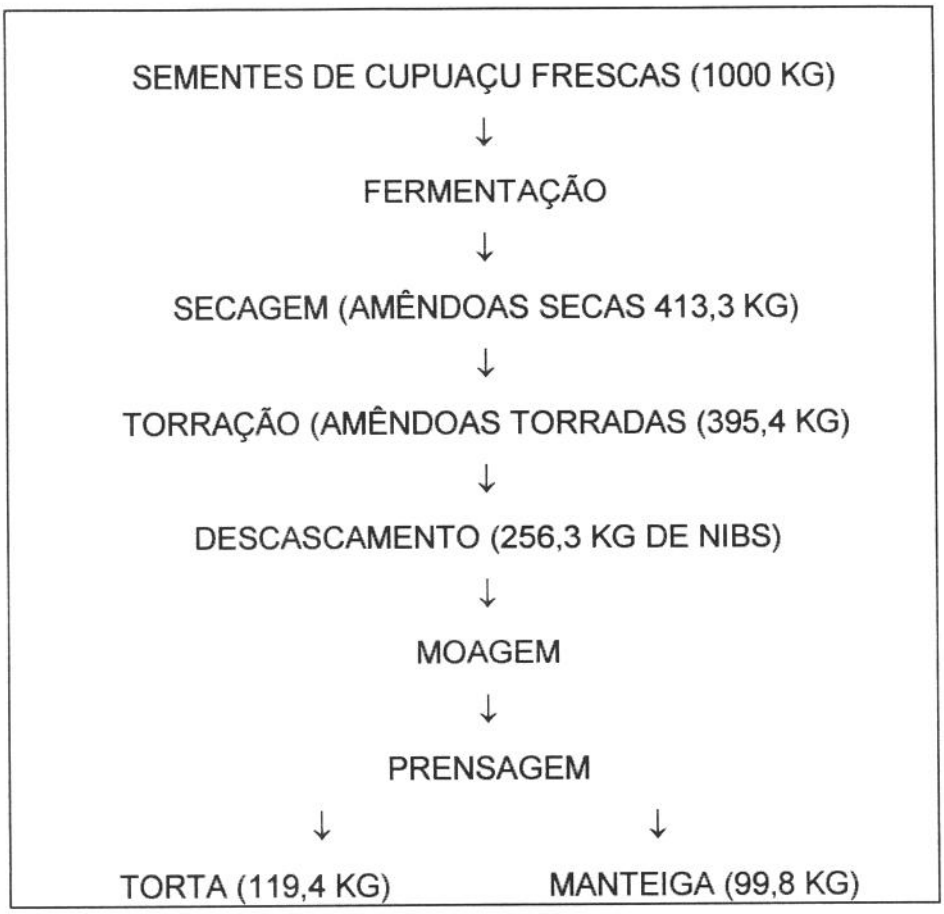


Figura 1. Fluxograma e rendimento em escala industrial no beneficiamento de amêndoas de cupuaçu.

O chocolate é feito de *T. cacao*, entretanto já foram realizadas pesquisas com *T. grandiflorum*, que apesar de possuir um sabor levemente diferente do cacau pode ser processado de maneira semelhante. Embora possa haver uma competição potencial com os produtos feitos à base de cacau, evidências sugerem fortemente que o mercado total aumentaria (Schwan, 1996).

A semelhança com o cacaueiro e seguidos relatos em trabalhos científicos levaram a um aprofundamento nos estudos para o aproveitamento deste material tendo-se em vista não a substituição das amêndoas de cacau na elaboração do chocolate, mas a valorização de uma matéria-prima rica, do ponto de vista nutricional, e talvez, a introdução de um produto com características organolépticas próprias na dieta regional (Vasconcelos, 1999). No início da década de 1980, os agricultores nipo-

brasileiros de Tomé-Açu, PA, foram os primeiros a explorar de forma organizada, as vantagens da cultura como atividade econômica (Homma, 1996).

Atualmente observa-se uma tendência para a substituição de áreas de ocorrência de culturas de cupuaçu nativas por áreas com cultivos racionais.

2.7.- CACAUI (*Theobroma sylvestre);* Cacau azul, cacauú, cacau rana.

Melhor conhecido por cacau azul, dada a cor azulada do fruto quando maduro. Não apresenta nenhum valor comercial ou uso especial. Sua distribuição natural se dá ao longo do Amazonas e afluentes (Monteiro, s.d.).

2.8.- CABEÇA DE URUBU (*Theobroma obovatum);* Cupurana, cabeça de umbu.

Encontra-se na região do Alto Amazonas, Acre e Mato-Grosso, Peru, Colômbia e Bolívia. Tanto os frutos quanto as sementes são muito pequenos, porém estas são muito ricas em gordura, possuindo 64% de gordura amarelada, segundo Carpenter *et al.*, (1994). A polpa é ácida e muito apreciada. Esta espécie cresce até uma altura de 10m, porém pode atingir 25m em algumas regiões da Colômbia (Monteiro, s.d.).

2.9.- CACAU BRAVO (*Theobroma microcarpum);* Cacau rana, jacaré, cacaui.

Parece tratar-se de uma espécie rara, distribuída na parte ocidental da região amazônica, cuja especiação pode ter sido causada pelo isolamento geográfico. Os frutos são pequenos, com 10 a 12 sementes, em média, pobres em gordura, pois o teor é de apenas 5% (Carpenter *et al.*, 1994), a polpa é adocicada, e ainda não foram explorados. O aspecto externo é muito parecido ao *T. bicolor* (Monteiro, s.d.).

3.- MANTEIGA DE CACAU

3.1.- COMPOSIÇÃO

A manteiga de cacau é uma gordura ideal que contribui às propriedades sensoriais e de textura, tornando o chocolate e seus derivados produtos bastante desejáveis, porém com problemas em climas quentes (Yella Reddy & Prabhakar, 1994). Compõe-se segundo Chaiseri & Dimick (1987), em sua maior parte por triacilglicerídeos (~99%) com pequenas quantidades de diacilglicerídeos (0,3-0,5%) e

monoacilglicerídeos (0,14 %). Os lipídios polares (0,05-0,13 % na manteiga comercial) estão constituídos por glicolipídios (70%) e fosfolipídios (30%). Os esteróis representam de 1,83 a 2,09 mg/g lipídios sendo 80% destes 4-dimetilesteróis, 4-metilesteróis e álcoois triterpênicos. A maioria dos compostos voláteis concentra-se em 9-alquilpirazinas e quanto aos tocoferóis, o isômero beta encontra-se em maior quantidade, seguido do isômero gama e uma proporção muito pequena de alfa.

A composição da manteiga de cacau varia em função da temperatura, pluviometria, luminosidade, extração com solvente, genética, período de maturação, geografia (Chaiseri & Dimick, 1987, 1989; Berbert, 1976; Tucci, 1997). Os ácidos graxos majoritários da manteiga de cacau são o palmítico (25,2-29,6%), esteárico (31,7-36,6), oléico (31,7-37,1) e linoléico (1,3-4,0) segundo Hargreaves (1989) e Berbert (1976). Os triacilglicerídeos principais estão apresentados na Tabela 1, onde pode ser apreciada sua variação em função da origem do cacau.

Tabela 1. Principais triacilglicerídeos de manteigas de cacau de diferentes origens

Origem	Triacilglicerídeos					
	SSS	SOS	SSO	SLnS	SOO	OOO
Brasil (%)	1,0	63,7	0,5	8,9	17,9	8,0
Ghana (%)	1,4	76,8	0,4	6,9	8,4	6,1
Malasia (%)	2,3	84,0	0,5	6,8	5,1	1,3

S: ácidos graxos saturados (principalmente palmítico e esteárico); O: ácido oléico; Ln: ácido linoléico.
Fonte: HARGREAVES (1989).

As propriedades físicas de maior interesse da manteiga de cacau e das gorduras em geral são os fenômenos de cristalização e de fusão, que acompanham o conteúdo de gordura sólida e o comportamento polimórfico. Grande parte desta informação pode ser obtida usando uma técnica que mede a mudança de energia ocorrida durante o resfriamento ou aquecimento de uma amostra com relação a uma referência. Esta técnica é a calorimetria diferencial de varredura (DSC, ou "Differencial Scanning Calorimetry"). Cebula & Smith (1991,1992) mostraram a sensibilidade e reprodutibilidade com que os dados fornecidos pelo DSC podem ser usados para classificar os diferentes tipos de gorduras.

3.2.- POLIMORFISMO

É o fenômeno pelo qual uma substância pode existir em mais de uma estrutura cristalina. A manteiga de cacau segue um comportamento monotrópico pelo qual as formas mais instáveis mudam irreversivelmente para formas mais estáveis.

Compostos de cadeia longa, como os ácidos graxos e seus ésteres, podem ocorrer em diversas formas cristalinas, chamadas polimorfos, que diferem entre si em muitas propriedades, sendo as mais evidentes o ponto de fusão e a estabilidade. As diferentes formas cristalinas proporcionam diferentes tipos de empacotamento, que influenciam as propriedades físicas das gorduras. Conseqüentemente, a morfologia dos cristais é determinada pelas condições internas e externas presentes durante a cristalização, sendo formados diferentes cristais para cada forma polimórfica (Shukla & Kragballe, 1995).

As transformações cristalinas que acontecem em uma gordura dependem de como elas constituem o retículo cristalino para conseguir formar redes de cristais estáveis. Nas gorduras totalmente hidrogenadas e nos triacilglicerídeos puros o encaixe é fácil e há cristalização na forma β. Porém nas gorduras mais complexas outros tipos de cristalização são formados (Erikson, 1995).

As formas polimórficas possuem propriedades diferentes entre si, que são responsáveis por diferenças na aparência ou textura da gordura, além de exercerem grande influência durante o processamento. A forma polimórfica está normalmente relacionada à composição triglicerídica da gordura. Segundo Postmus *et al* (1989), a forma β′ é associada com os TAG assimétricos enquanto que a forma β predomina em gorduras com alto índice de TAG simétricos. Como conceito de base pode-se afirmar que quanto mais pura é a gordura (menor variedade de TAG) há maior tendência em cristalizar na forma β. A nomenclatura habitual mais simplificada usa três estados cristalinos para definir o comportamento das gorduras polimórficas: α, β e β′.

A forma α é a menos estável e de menor ponto de fusão, é formada durante o resfriamento rápido, e transforma-se com rapidez para a forma β′. Esta forma consegue imobilizar grandes quantidades de óleo líquido na malha cristalina, o que é desejável

na produção de margarinas e "shortenings" (consistência, plasticidade e capacidade de aeração superior) e é a forma mais estável de muitas gorduras de confeitaria laúricas e não laúricas (Block, 1992). A manteiga de cacau e CBEs são exemplos de gorduras que, quando são temperadas corretamente, cristalizam na forma V ou β' estável (Finchum & Gunnerdal, 1994). A forma β' não é totalmente estável, porém é desejável, já que os cristais são finamente arranjados e fornece uma grande superfície de cristais (Noor Lida & Md Ali, 1998). A Tabela 2 mostra a tendência de cristalização de alguns óleos e gorduras.

Tabela 2. Tendência de cristalização de alguns óleos e gorduras

Cristal tipo β	**Cristal tipo β'**
Soja	Algodão
Cártamo	Palma
Girassol	Sebo
Milho	Colza
Canola	
Oliva	
Palmiste	
Banha	
MANTEIGA DE CACAU	

Fonte: WOERFEL (1995)

A forma β é a mais estável e de maior ponto de fusão, formada por cristais largos com maior grau de compactação, o que provoca uma aparência granulosa na gordura (indesejável em "shortenings" plásticos e margarinas). O cristal formado no produto gorduroso solidificado exerce grande influência nas propriedades de textura. Gorduras cristalizadas na forma β' são mais macias, fornecem boa aeração e possuem excelentes propriedades de cremosidade na elaboração de tortas e produtos de panificação.

Estes polimorfos podem ser observados por microscopia de luz polarizada (PLM). A luz polarizada permite distinguir as fases sólida e líquida, pois o material sólido cristalizado é normalmente anisotrópico e portanto birrefringente enquanto que o óleo líquido é isotrópico (Simões & Gioielli, 1998)

As primeiras aplicações da microscopia na área de óleos e gorduras foram de natureza analítica. A identificação de formas cristalinas próprias de cada gordura foi

largamente usada na detecção de adulterações de banha com sebo ou gorduras hidrogenadas (Sutton *et al.* 1940; Williams, 1966 citados por Berger *et al.* 1979). Recentemente a caracterização e identificação de uma grande quantidade de lipídios tem sido realizada por medidas realizadas em microscópio a temperaturas determinadas (Schmid *et al.*, 1965; Berger *et al.*, 1979). As gorduras estão formadas por uma fase líquida incluída dentro de uma matriz cristalina. Desde muito tempo atrás as pesquisas tentam conhecer a estrutura desta matriz, assim como o seu comportamento nas condições de processamento e estocagem e, sobretudo a influência na funcionalidade da gordura. Muitas questões de textura, mudanças de textura e funcionalidade têm sido resolvidas com auxílio da microscopia, freqüentemente em combinação com técnicas reológicas, cristalográficas e calorimétricas.

Grimaldi *et al.*, (2001) monitoraram através de microscopia de luz polarizada a variação nas tendências cristalinas de uma mistura de óleo de palma e palmiste durante a interesterificação, variando os parâmetros do processo.

O comportamento de cristalização de uma gordura determina a necessidade de temperagem ou não. Normalmente as gorduras que não precisam de temperagem, cristalizam rápido e são desejáveis porque contêm uma grande quantidade de pequenos cristais. Este fato simplifica a produção já que o resfriamento pode ser feito em pequenos túneis e o processo de temperagem pode ser eliminado (Finchum & Gunnerdal, 1994).

As diferenças entre as formas polimórficas dependem das pautas de difração observadas por Raio X em termos de "long spacing" e "short spacing", os quais refletem o tipo de arranjo molecular dos trigliceridios. Chaiseri & Dimick (1987) apresentam seis formas de cristalização da manteiga de cacau.

Existem numerosos estudos sobre a cristalização da manteiga de cacau, com outras nomenclaturas e com divergências sobre o número de formas cristalinas (Tabela 3), mas a nomenclatura aqui apresentada parece aprovada pela maioria dos autores.

Tabela 3. Ponto de fusão (°C) e nomenclatura dos polimorfos de manteiga de cacau.

VAECK (1951)		VAECK (1960		DUCK (1964)		WILLE & LUTTON (1966)		LOVEGREN *et al.* (1976)		HICKLIN *et al.* (1985)		DAVIS & DIMICK (1986)	
γ	18.0	γ	17	γ	18.0	I	17.3	VI	13.0	I	17.9	I	13.1
α	23.5	α	21/ 24	α	23.0	II	23.3	V	20.0	II	24.4	II	17.1
						III	25.5	IV	23.0	III	27.7	III	22.4
β′′	28.0	β′	28	β′′	28.0	IV	27.3	III	25.0	IV	28.4	IV	26.4
β	34.5	β	34/ 35	β′	33.0	V	33.8	II	30.0	V	33.0	V	30.7
				β	34.4	VI	36.3	I	33.5	VI	34.6	VI	33.8

Fonte: CHAISERI & DIMICK (1987).

Polimorfo I: é o mais instável, formado quando a manteiga de cacau líquida é resfriada de forma muito rápida. O seu ponto de fusão é 17°C e nunca foram observados seus cristais em estado puro. O seu tempo de vida é muito curto.

Polimorfo II: provém do polimorfo I, mais estável e com estrutura mais ordenada.

Polimorfo III: é obtido introduzindo a manteiga de cacau em nitrogênio líquido e mantendo-a durante 12 horas na faixa de 5-10°C. Riiner (1970) citado em Chaiseri & Dimick (1987), diz ser possível que o polimorfo III seja uma mistura do II com o IV.

Polimorfo IV: existe quando a manteiga de cacau solidifica-se a 16-21°C por, ao menos, 1 hora. Os cristais têm forma de agulha e estão densamente compactados.

Polimorfo V: o chocolate comercializado geralmente contém esta forma, considerada a mais estável. São cristais organizados em camadas, de forma regular.

Polimorfo VI: acontece junto com o "fat-bloom" da manteiga de cacau. Não é muito diferente em termos de difração de RX do polimorfo V. É a forma mais estável e por isso demora meses em se obter.

Recentemente, Luccas (2001), conseguiu através de DSC visualizar as transições correspondentes aos cinco primeiros polimorfos para a manteiga de cacau. No mesmo experimento definiu o hábito de cristalização e, portanto, o polimorfismo de gordura de cupuaçu previamente temperada segundo metodologia da AOCS. Foram determinados os polimorfos II, III, IV e V, com temperaturas de transição de fase

semelhantes às obtidas para a manteiga de cacau. Com estes dados, foram determinados os parâmetros de fracionamento e temperagem desta gordura.

3.3.- DESVANTAGENS DA MANTEIGA DE CACAU

Segundo Soon (1991) a manteiga de cacau é uma manteiga única que constitui aproximadamente 50-55% dos *nibs* de cacau secos. Apesar das suas propriedades únicas de sabor e derretimento na elaboração de alguns produtos, a manteiga de cacau apresenta algumas limitações de uso que são superadas com a utilização de gorduras especiais em misturas com ela ou em sua total substituição como:

- Efeitos indesejáveis nas suas propriedades físicas causados pela variação de temperatura (Shukla & Kragballe, 1998);
- Necessidade de temperagem na fabricação de chocolate para favorecer a cristalização da manteiga de cacau na forma mais estável (β);
- Tolerância limitada à gordura do leite;
- As gorduras especiais podem ser produzidas em função da consistência desejada para o produto final. Já a manteiga de cacau tem aplicações limitadas para corte e extrusão, devido à sua consistência;
- Seu alto custo inviabiliza sua utilização em muitos produtos alimentícios e faz com que seja substituída por outras gorduras de preço menor, modificadas por cristalização fracionada, interesterificação química ou enzimática, assim como por hidrogenação (Chong *et alii*, 1992).

4.- GORDURAS DO GÊNERO THEOBROMA

Muitos autores estudaram a composição centesimal, triglicerídica e de ácidos graxos (tabela 8) de algumas espécies da família Theobroma.

Silva (1988), fez um estudo sobre a gordura de cupuaçu como sucedâneo da manteiga de cacau. Foram testadas misturas de manteiga de cacau com gordura de cupuaçu, estearina de cupuaçu e estearina de palma. Os resultados indicam que a adição de até 10% da gordura de cupuaçu ou de sua estearina à manteiga de cacau não influenciou demais o padrão de fusão estabelecido para a manteiga de cacau.

Berbert (1981), comparando a gordura de cupuaçu com a de cacau, determinou que a primeira é bem mais macia. Esta característica coloca a gordura de cupuaçu como potencial para ser usada na indústria de margarinas e de cosméticos. Sotelo *et al.* (1990), caraterizaram a gordura de cupuaçu e de *T. bicolor*. Berbert, (1981) concluiu que a gordura destes frutos era muito macia, sugerindo presença de álcoois e ésteres superiores. Assim, propôs como alternativas a purificação dela ou seu uso em formulação de margarina cremosa, já que é pastosa à temperatura ambiente. A Tabela 4 mostra a composiçao de algumas gorduras de *Thebromas* já analisadas.

Tabela 4. Composição em ácidos graxos das gorduras do gênero *Theobroma* estudadas, referenciadas na bibliografia.

AG	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	24:0
Grandiflorum										
(1)		6.7		35.5	45	3.3		9.1		
(1)		5.8		38.3	42.8	8.3		4.8		
(2)	tr	11.5		31.8	40.3	5.6	1.0	9.8		
(3)		5.8		38.3	42.8	8.3		4.8		
(4)		6.7	ND	35.2	41.6	3.4	0.4	11.0	1.5	ND
(4)		11.5	NR	31.8	40.3	5.6	1.0	9.8	NR	NR
(4)		10.0	0.2	21.7	47.4	8.6	ND	12.1	NR	NR
Speciosum										
(4)		38.9	ND	17.7	28.2	12.3	0.4	2.0	0.3	0.2
Microcarpum										
(4)		38.5	0.4	24.0	28.8	6.7	0.2	0.9	0.1	0.1
Obovatum										
(4)		6.0	ND	30.1	47.2	5.7	0.7	8.6	1.4	0.1
Subicanum										
(4)		5.7	0.1	32.5	41.5	2.8	0.1	13.4	2.5	0.3
Mariae										
(4)	0.4	5.4	0.1	25.8	33.3	14.5	0.2	17.6	2.0	0.4
Bicolor										
(4)		5.6	0.2	46.7	42.0	2.9	0.1	2.1	0.2	ND
(4)		9.8	NR	41.4	43.2	3.8	ND	1.9	NR	NR
(4)		6.6	ND	42.9	45.1	3.0	NR	2.0	NR	NR
(4)		6.1	NR	50.4	39.4	2.8	NR	1.3	NR	NR
(4)		6.8	ND	43.5	43.4	4.3	ND	1.9	NR	NR
(4)		7.8	ND	34.0	51.8	5.0	ND	1.9	NR	NR
(5)		6.11		50.44	39.38	2.81	-	1.26		

ND. Não detectado, NR. Não reportado. Fonte: (1) SILVA (1988); (2) BERBERT (1981). (3) VASCONCELOS *et al.*, (1975); (4) CARPENTER *et al.*, (1994); (5) SOTELO *et al.*, (1990).

5.- SUBSTITUTOS DA MANTEIGA DE CACAU

5.1.- CARACTERÍSTICAS

Segundo Hargreaves (1989), um equivalente da manteiga de cacau (CBE) deve ter um comportamento de fusão e uma cristalização semelhante à manteiga de cacau, uma composição em ácidos graxos e triacilglicerídeos parecida e deve ter compatibilidade com ela. Os produtos formulados com CBEs devem ter aparência, vida útil, resistência à migração de gordura ("fat bloom") e estabilidade (aroma e cor) iguais aos produtos formulados com manteiga de cacau.

A "Association d'Industries de Produits Sucrés de la CEE" (CAOBISCO) apresentou algumas características de composição necessárias aos tipos de gorduras consideras equivalentes da manteiga de cacau, podendo ser misturadas em até 100% com ela, apresentadas na tabela 5.

Tabela 5. Características de composição requeridas a uma gordura como ingrediente do chocolate

Características	**(1)**	**(2)**
Triglicerídeos do tipo Sat-Oléico-Sat	≥70%	≥65%
Teor de ácidos graxos insaturados	≤42%	≤45%
Posição ß dos triacilglicerídeos ocupada por ácidos graxos insaturados	≥85%	≥85%
Teor de ácido laúrico	≤1%	≤1%
Teor de ácidos graxos com cadeia menor de C_9	≤1%	-
Ácidos graxos di ou polinsaturados	-	≤5%
Teor de ácidos graxos "trans"	-	≤2%

(1) MINIM (1996); (2) YOUNG (1984)

5.2.- CLASSIFICAÇÃO

Embora a nomenclatura usada para substitutos de manteiga de cacau (CBR, gorduras especiais) seja muito confusa, estes podem ser classificados de forma genérica, aproveitando as informações de Soon (1991), Tucci (1997), Lannes (1997), Minim (1996), Facioli & Gonçalves (1998) e Salgado (1999).

5.2.1.- CBE Naturais

O termo "gordura de cacau equivalente" é aplicado àquelas gorduras muito parecidas com a manteiga de cacau, compostas essencialmente por triacilglicerídeos simétricos do tipo SOS (Sat-Oléico-Sat : POP, SOS, POS, SOA, AOA).Possuem propriedades fisico-químicas semelhantes às da manteiga de cacau, porém com diferente composição triglicerídica. Não tem "flavor", apresentam a mesma curva de derretimento que a manteiga de cacau, e podem ser usadas em uma formulação em qualquer proporção para substituí-la. Considerando que mais que 80% da manteiga de cacau é composta por somente 3 diferentes triacilglicerídeos, a procura por uma composição semelhante fez com que a obtenção de CBEs seja restrita a poucas matérias primas e frações específicas. Existem vários tipos e, dependendo do tipo de formulação, a indicação é feita de maneira a se adaptar melhor aos padrões existentes de processo. As mais usadas são obtidas de frações da gordura de palma, *illipe*, *shea* e *kokum*. Necessitam de temperagem.

5.2.2.- CBE/CBM/CBI/ cis-CBX

Trata-se de gorduras de palma, shea, sal, ricas em SUS enriquecidas por fracionamento. São totalmente compatíveis com a manteiga de cacau e são usadas fundamentalmente para melhorar a curva de sólidos da manteiga de cacau, melhorando condições de processo como desmolde e a resistência ao calor. São adicionadas em pequenas quantidades com estes fins e necessitam de temperagem.

5.2.3.- CBX/CBS não laúricos ou trans-CBX/CBR ou Sucedâneos

São gorduras fracionadas ou hidrogenadas de origem não laúrica, o que permite uma compatibilidade parcial com a manteiga de cacau, podendo ser misturadas com até 20-25% de manteiga de cacau. Não necessitam de temperagem. Sua composição em ácidos graxos é parecida com a da manteiga de cacau. Estas alternativas são de excelente aplicação em coberturas para produtos moldados, para banhos de bolos, tortas e sorvetes, além de apresentarem curvas de sólidos com um derretimento bom e boa resistência ao calor.

5.2.4.- CBS laúricos

Constituem uma faixa de gorduras de diferentes propriedades físicas, de origem laúrica e a maioria provém de óleo de palmiste ou tucum. São ricas em triacligliceridios de cadeia curta: C_{36} (LLL), C_{38} (LLM) e C_{40} (LMM) e enriquecidas por fracionamento, com uma compatibilidade com a manteiga de cacau muito baixa (<5%) devido a esta diferença. Não precisam temperagem e são usadas em coberturas de baixo valor, aonde o custo final do produto é crucial para sua venda. São ainda uma excelente opção para banhos de sorvetes. Possuem uma grande dureza e são bastante difundidas para banhos de produtos drageados e coberturas de bolos. Como característica principal, tem uma velocidade de cristalização muito alta, conferindo uma crocância ("snap") semelhante à de um chocolate com manteiga de cacau. Podem causar problemas em presença de umidade devido a lipolise, o que origina sabor de sabão.

5.3.- VANTAGENS DOS CBEs

Hargreaves, (1989) enumera algumas vantagens dos CBEs como: manter a qualidade do chocolate por mais tempo, utilizar como complemento para as diferentes propriedades da gordura de leite, baratear algumas formulações e facilitar o manuseio devido à sua versatilidade.

5.4.- DETERMINAÇÃO DE CBEs EM CHOCOLATE

Padley & Timms (1980) usaram cromatografia gasosa para obter informação da gordura analisada em função do número de carbonos. Examinando dados de uma ampla faixa de manteigas de cacau de diferentes origens e safras, foi descoberta uma relação linear entre o conteúdo de C_{50} e C_{54}. Esta relação foi usada como base para determinar, de forma quantitativa, o tipo de CBE adicionado ao chocolate. No trabalho realizado por Minim (1996), foi testada a relação entre número de carbonos usando formulações realizadas no laboratório com teor de gorduras substitutas conhecidas, sendo este parâmetro vantajoso para a determinação de adulterações. Lipp & Anklam

(1998a, 1998b) também realizaram um estudo completo sobre a identificação de CBEs em chocolate através de técnicas de cromatografia.

5.5.- POSSÍVEIS SUBSTITUTOS DA MANTEIGA DE CACAU: GORDURAS EXÓTICAS.

As gorduras exóticas constituem um grupo de gorduras naturais com alto conteúdo de triacilglicerídeos monoinsaturados simétricos. As mais importantes são obtidas do *illipe*, manga, *sal, kokum* e *shea*. Todas elas contêm ao redor de 50-60% de ácidos graxos saturados, principalmente ácido esteárico, e até 47% de ácido oléico. As plantas que produzem essas manteigas são geralmente tropicais, próprias da floresta, e portanto não cultivadas, o que faz com que as safras flutuem bastante em volume devido ao clima e as pragas (Shukla & Kragballe, 1998).

As propriedades físicas destes tipos de gorduras são função da composição triglicerídica: são sólidas ou semi-sólidas à temperatura ambiente (20-30°C) e apresentam perfis de fusão muito inclinados na faixa de temperatura entre 35 e 45°C. Estas características fazem destas gorduras, matérias-primas muito atraentes para a indústria de cosméticos entre outras. O alto teor de ácidos graxos saturados ajuda a manter a estabilidade destas gorduras. O conteúdo de tocoferol é bastante baixo. A maioria delas são fracionadas, com aplicação da oleína na indústria de cosméticos e a estearina na indústria de confeitaria e panificação (Shukla & Kragballe, 1998).

A composição destas gorduras em termos de triacilglicerídeos principais, ácidos graxos e triacligliceridios individuais estão apresentados nas Tabelas 6 7 e 8.

Tabela 6. Composição triglicerídica de várias gorduras exóticas

Gordura	Ref.	triacilglicerídeos			
		SSS	SUS	SUU	UUU
Phulwara	(1)	2.5	85.0	12.0	-
	(2)	10.1	70.0	18.6	1.3
Kokum	(1)	1.5	80.0	18.0	-
Manga	(3)	39.6	52.9	6.21	1.35

Fonte: (1)YELLA REDDY (1994); (2)SENGUPTA & ROY (1978); (3)MOHARRAM & MOUSTAFA (1982).

5.5.1.- Manteiga de *Illipe* (*Shorea stenoptera*)

É a gordura exótica mais parecida com a manteiga de cacau, porém tem menor índice de iodo e maior temperatura de fusão de 2 a 4°C. Cresce nas selvas do sudeste de Ásia, especialmente na Malásia, Sumatra e Borneo. A árvore entra em produção com 12 a 15 anos (Leissner *et al.*, 1991). A época de floração é irregular, sendo a maioria das vezes a cada seis ou sete anos, o que dificulta a comercialização do *illipe* (Shukla & Kragballe, 1998). Existe uma grande confusão na literatura entre o nome correto do *illipe* e do *sal*. O *illipe* é também chamado de sebo de Borneo, Engkabang ou sebo de Tenkgawang. Esta gordura provém de várias espécies de árvores nas Filipinas, Borneo, Java e Malásia, porém a espécie mais importante é a *Shorea stenoptera*. *Illipe* é também o nome europeu para a manteiga de Mowrah obtida da *Madhuca longifolia* que possui uma composição muito semelhante.

Nesaretnam & Mohd Ali (1992) analisaram a gordura de Engkabang (*Illipe*), a qual pertence ao gênero *Shorea*. Foram analisadas três espécies: *Sh. macrophylla, Sh. mecistopterix, Sh. singkawang e* uma amostra comercial de *Illipe* (*Sh. stenoptera)* com a finalidade de testar sua utilidade como substitutos de manteiga de cacau, concluindo que as duas primeiras espécies poderiam ser usadas como substitutas de manteiga de cacau, com altos teores de POS e SOS.

5.5.2.- Manteiga de *Kokum* ou *goa butter* (*Garcinia indica*)

Esta planta é própria das áreas de savana da Índia, e conta com um alto teor de SOS. É a mais dura e a mais estável de todas, com ponto de fusão entre 38 e 40°C, de cor branca. A produção de *Kokum* é pequena, porém é muito apreciada como substituta de manteiga de cacau porque dispensa o fracionamento. Em cosmética é muito usada como cicatrizante (Shukla & Kragballe, 1998). A gordura de *Kokum* também foi estudada e resultou ser uma das mais semelhantes à gordura de cacau. As misturas de *kokum* com *phulwara* tem propriedades de solidificação, composição em ácidos graxos e triacilglicerídeos semelhantes às da manteiga de cacau, boa compatibilidade com ela e tolerância à gordura do leite (Yella Reddy & Prabhakar, 1994).

Tabela 7. Composição em ácidos graxos de várias gorduras exóticas

	Àcidos graxos								
Gorduras	**14:0**	**16:0**	**16:1**	**18:0**	**18:1**	**18:2**	**20:0**	**18:3**	**outro**
Phulwara									
(1)		66.3		3.9	27.7	0.6			
(2)		55.6		5.2	35.9	3.3			
		58.0		4.9	34.0	3.1			
Kokum									
(1)		2.5/5.3		52/56	39/41	1.7			
Palma									
(3)		45.0		4.5	38.0	10.0			2.5
Manga									
(4)		7.48	1.19	41.18	40.86	7.19		1.59	
Illipé									
(5)		19.9	0.1	43.7	35.7	0.4	-		
(6)		5.7	-	41.0	49.0	4.3	-		
		19.3	-	43.5	35.2	1.0	1.3		
		22.0	-	40.0	38.0	-	-		
(3)		16.0		46.0	35.0		2.0		1.0
Shea									
(6)		5.7		41.0	49.0	4.3	-	-	
		4.0		58.0	33.0	3	-	2.0	
		4.2		22.5	68.0	4.9	0.1	-	
		3.8		44.1	43.8	6.65	1.55	-	
		8.0		37.0	50.0	5.0	-	-	
(3)		3.5		43.0	45.0	6.5			2.0
Kokum									
(6)	0.4	1.4		60.4	37.8	-			
	-	3.1		56.1	39.1	1.7			
	-	2.0		57.5	39.0	1.2			
(3)		2.0		57.0	40.0	1.0			
Sal									
(6)		7.6		42.6	37.0	3.5	1.3	8.0	
		6.3		44.6	41.6	1.7	0.0	5.7	
		8.3		34.7	41.9	2.8	0.0	12.3	
		4.6		44.2	42.1	2.8	0.0	6.3	
		5.2		42.8	40.4	3.8	0.8	7.0	
(3)		5.0		44.0	40.0	2.0		7.0	2.0

Fonte: (1) YELLA REDDY (1994); (2) SENGUPTA & ROY (1978); (3) LEISSNER *et al.*, (1991); (4) MOHARRAM & MOUSTAFA (1982); (5) NESARETNAM & MOHD ALI (1992); (6) LIPP & ANKLAM 1998a.

Tabela 8. Principais triacilglicerídeos das gorduras exóticas.

	Triacilglicerídeos											
Gordura	**POP**	**POO**	**POS**	**PPP**	**PLP**	**PPO**	**SOO**	**SOS**	**SOA**	**SLP**	**SLO**	**outros**
Phulwara												
(1)	52.5	14.4	8.6	7.7	4.9	2.2	1.2					8.8
Kokum												
(2)			8.1				12.1	77.3			2.5	
(3)			5.0				15.0	72.0				6.0
Illipe												
(4)	9.6		31.1					38.9				21.4
(3)	7		35				3.0	45.0	4.0			6.0
Shea												
(3)		2.0	5.0				27	40.0	2.0		6.0	18.0
Sal												
(2)		3.5	16.0		4.2		14.9	36.3	9.0	5.0		11.1
(3)	1.0	3.0	11.0				16.0	42.0	13.0		1.0	13.0

Fonte: (1) SENGUPTA & ROY (1978); (2) LIPP & ANKLAM (1998a); (3) LEISSNER *et al.*, (1991); (4) MOHD ALI *et al.* (1998).

5.5.3.- Manteiga de Manga *(Manguifera indica)*

A maior parte da produção desta gordura é usada como CBR, porém vem ganhando espaço na indústria cosmética devido à sua produção constante e abundante. Tem um ponto de fusão entre 31° e 36°C, que faz dela uma gordura mole. Tem alta estabilidade oxidativa. É muito interessante para a indústria farmacêutica pelas suas propriedades de espalhamento, prevenção da sequidão da pele e proteção contra a luz do sol. É muito usada na Índia para preparo de sabonete (Shukla & Kragballe 1998). Também foi cogitada como subtituta da manteiga de cacau, entre outros, por Moharram & Moustafa (1982) e Szpiz *et al.* (1991) que concluíram que esta gordura tem constantes e características muito próximas da manteiga de cacau, com exceção do índice de iodo.

5.5.4.- Manteiga de *Sal (Shorea robusta)*

A safra varia muito porém é abundante nas florestas da Índia. Localmente é usada para a fabricação de sabonete. O ponto de fusão varia entre 34° e 38°C, e suas propriedades físicas são comparáveis à manteiga de cacau, sendo usada para os mesmos fins assim como em produtos para pele e cabelo. (Shukla & Kragballe, 1998).

5.5.5.- Manteiga de *Shea* ou *karité (Butyrospermun parkii)*

Trata-se de uma substância cinza, parecida com sebo, difícil de refinar. Se tratada da forma adequada, obtém-se uma gordura branca muito usada para aplicações cosméticas. É uma gordura mole que funde à temperatura do corpo, usada para formar emulsões estáveis. Tem um fator de proteção contra radiação UV entre 3 e 4. O teor de linoléico é maior que 6%, portanto, não é muito estável à oxidação. Os óleos de *sal* e de *shea* também podem ser fracionados para obter alto teor de SOS (esteárico-oléico-esteárico) (Hargreaves, 1989).

A árvore entra em produção após 8 a 10 anos, e pode chegar a produzir até os 200 anos. Uma colheita é obtida a cada 3 a 5 anos. É uma gordura de grande importância na área de produção, usada para cozinhar, como matéria-prima para CBE, combustível para lampião, sabonete e creme protetor. O farelo de shea, uma vez extraída a gordura, serve para isolar as paredes das casas da umidade (Leissner *et al.*, 1991).

5.5.6.- Manteiga de *Phulwara (Madhuca butyraceae)*

Sen Gupta & Roy (1978) caracterizaram a gordura de *phulwara* constatando muita semelhança com a manteiga de cacau, sendo a principal diferença o alto conteúdo de ácido palmítico presente na *phulwara* porém o uso como substituto foi considerado.

5.5.7.- Óleo de palma fracionado

Hargreaves (1989) entre outros pesquisadores, menciona o óleo de palma fracionado como principal substituto da manteiga de cacau porque além de proporcionar um elevado teor de POP, está disponível no mercado em grandes quantidades, fornecido pela Malásia, o maior produtor.

6.- APLICAÇÕES DE GORDURAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

6.1.- ASPECTOS GERAIS

As características nutricionais e funcionais dos alimentos dependem, em grande parte, da presença de óleos e gorduras, pois estes são componentes importantes nos mais diversos produtos alimentícios, entre eles produtos de panificação, laticínios e sorvetes. São os principais constituintes das gorduras especiais (*shortenings*) e das margarinas. Os óleos e gorduras têm sido reconhecidos por suas propriedades nutricionais, funcionais e organolépticas. Constituem a fonte mais concentrada de calorias (9 kcal/g), são fonte de ácidos graxos essenciais e responsáveis pelo transporte de vitaminas lipossolúveis. Os óleos e gorduras proporcionam gosto, cor, aroma e textura característicos, auxiliam na transferência de calor durante a fritura e promovem a sensação de saciedade após sua ingestão (Dziezak, 1989).

A sensação táctil na boca (*mouthfeel*), combinação de vários parâmetros básicos como viscosidade (corpo), lubrificação (cremosidade, suavidade), absorção/adsorção (efeito fisiológico na percepção do gosto), coesividade e adesividade (extensão ou demora na percepção do *flavor*) e a sensação de *cerosidade* na cavidade oral (*waxiness*) estão associados ao conteúdo, tipo e ao ponto de fusão da gordura (Blenford, 1987).

As gorduras modificam o perfil de sabor pois afetam a partição de compostos de sabor entre a matriz alimentar, a saliva, a cavidade nasal e as superfícies receptoras na cavidade oral. As moléculas de gordura podem ser inodoras ou insípidas, mas geram moléculas por decomposição, hidrólise, oxidação ou reações enzimáticas. A gordura atua não só como geradora de moléculas que conferem sabor, mas também como transportadora ou solvente para estes compostos (Cândido & Campos, 1996).

A maioria dos sabores são constituídos por misturas de compostos químicos que podem ser hidrofílicos ou lipofílicos. A distribuição água-gordura de um alimento afeta à partição e o impacto destes compostos em graus variáveis. Na presença de lipídios, os componentes lipofílicos ligam-se a moléculas de gordura através de interações

hidrofóbicas e forças de Van der Waals. Na ausência de lipídios, os compostos ligam-se fracamente à matriz alimentar, sendo pouco percebidos (Plug & Haring, 1993).

6.2.- GORDURA HIDROGENADA

A gordura hidrogenada faz parte de uma grande variedade de alimentos como: margarinas, pães, bolos, sorvetes, biscoitos, derivados do chocolate, recheios em geral e massas.

A hidrogenação é atualmente o processo de modificação de consistência mais usado na indústria de óleos e gorduras. A versatilidade do processo torna possível a combinação e produção de uma grande variedade de produtos com características de plasticidade e comportamento térmico específico (Paterson, 1983 e Chrysam, 1985, citados por Block, 1992).

Durante o processo de hidrogenação uma grande parte das duplas ligações é transformada do isômero *cis* ao isômero *trans*. A presença destes isômeros *trans* aumenta o ponto de fusão da gordura. Como ponto negativo, estes ácidos graxos *trans* formados têm sido relacionados com: incidência de doenças cardiovasculares, ácidos graxos saturados, colesterol (LDL *vs.* HDL) e com um processo químico de produção. No Brasil, segundo Hess (1999) e Grimaldi (1999), os teores de *trans* nas margarinas estão entre 13,4 e 42,9%, já nos cremes vegetais os valores variam entre 14,1 e 31,3%, porém estes valores aumentam na gordura hidrogenada usada como ingrediente na maioria de alimentos (26,3 – 47,1%).

É de grande interesse atual a diminuição do teor de *trans* da gordura hidrogenada, melhorando o processo ou substituindo-o por outro como a interesterificação ou o fracionamento, onde ácidos graxos *trans* não são formados. Em qualquer caso, a melhor opção seria encontrar uma gordura sólida a temperatura ambiente, que pudesse ser aplicada em uma ampla gama de alimentos, sem ser submetida a nenhum processo, no melhor dos casos, somente a processo físico, como seria o fracionamento. Estas gorduras assim obtidas e aplicadas seriam amplamente aceitas por um mercado composto por consumidores ávidos de produtos naturais.

6.3.- BOLOS: IMPORTÂNCIA DA GORDURA

As massas de bolo contendo gordura são complexas emulsões de gordura ou óleo em uma fase aquosa contendo farinha, açúcar, ovos e outros componentes. A importância de óleos e gorduras em produtos de panificação depende essencialmente do tipo de produto. Fundamentalmente o uso de gordura como ingrediente em produtos de fermentação química baseia-se na sua capacidade de reter ar durante o processo de batimento. As características de volume, granulosidade e textura do bolo com alto teor de gordura dependem basicamente da capacidade da gordura em incorporar ar à massa (Zambrano, 1998).

A gordura retém ar em forma de pequenas células ou bolhas que atuam como núcleo para acúmulo de vapor de água e dióxido de carbono produzido por fermentos químicos, liberados durante o cozimento, o que resulta na expansão e conseqüente incremento do volume. Quando a temperatura alcança o ponto de fusão da gordura (35-40°C), as bolhas de ar presentes na fase lipídica passam para a fase aquosa (Blanshard *et al.,* 1987). O calor coagula a proteína da fase contínua formando uma firme matriz que retém permanentemente as bolhas de ar, dando as características do miolo. Se não houver estabilização das bolhas de ar, estas podem rapidamente coalescer e escapar da massa, criando um produto sem volume e com textura indesejável.

A fração cristalina da gordura, contendo pequenos cristais na forma β, desempenha a principal função na estabilização do ar retido na massa, mantendo a estrutura física do produto e proporcionando sabor característico (Glicksman, 1991). A plasticidade da gordura é obtida através de misturas de ácidos graxos que oferecem uma proporção sólido-líquido adequada à temperatura na qual a gordura vai ser utilizada. O óleo não tem capacidade de reter ar na massa e, além disso, tem efeito negativo no volume e estrutura do bolo, devido ao rompimento das células de ar formadas durante o processo de aeração. Para compensar o efeito negativo dos óleos (cujo uso é justificado pelo menor custo), são utilizados emulsificantes (Blanshard *et al.*, 1987).

A gordura lubrifica o miolo (Yackel & Cox, 1992), cobrindo as moléculas de amido e glúten na forma de um filme fino, evitando a formação de uma matriz contínua de glúten, relacionada com a dureza do miolo (Bennion & Bamford, 1973). A gordura também emulsifica o líquido que hidrata e amacia o miolo, reduz o envelhecimento e estende a vida útil dos produtos de panificação (Pyler, 1988). As propriedades organolépticas do produto podem ser controladas de acordo com o tipo de gordura, a quantidade e a forma de utilização no processo de fabricação (Barker & Cauvin, 1994).

6.4.- SORVETES: IMPORTÂNCIA DA GORDURA

Os sorvetes são emulsões de óleo em água com ar incorporado. A fase contínua da emulsão é a fase aquosa e engloba a maioria dos ingredientes do sorvete em solução: sólidos solúveis do leite, açúcares, estabilizantes e outros componentes. A gordura do leite é o ingrediente mais importante do sorvete. É cara e apresenta um alto valor energético. Dá ao sorvete as características de riqueza de corpo, maciez e sabor. O uso de maior quantidade de gordura dispensa o uso de maiores concentrações de estabilizantes e promove a incorporação de ar, apesar de aumentar a viscosidade da formulação. O teor ideal de gordura para sorvete é ao redor de 12-13%.

Os estabilizantes evitam a formação de cristais de gelo de grandes proporções que causam textura grosseira nos sorvetes. Os emulsificantes contribuem para reduzir o tamanho dos glóbulos de gordura, melhorar a incorporação de ar e formar células de ar de menor diâmetro. Antigamente o único emulsificante usado era a lecitina contida na gema de ovo, ingrediente do sorvete; atualmente a gema de ovo não é usada pelo alto preço e os emulsificantes de ampla aplicação constituem mono ou diglicerídios. (Marshall & Arbukle, 1996)

Os sorvetes podem ser elaborados com gordura vegetal (BRASIL, 1999), sempre que a mistura possua um máximo de 5% de gordura vegetal em peso total da formulação. As gorduras usadas em sorvetes devem ser de ótima qualidade e completamente neutras de aroma e sabor, para evitar que possam interferir na qualidade organoléptica do sorvete final. A substituição de gordura do leite por gordura vegetal na formulação leva a um produto mais barato.

A substituição da gordura do leite por gorduras vegetais não somente reduz o custo do produto, mas permite adaptação mais fácil de textura e outras propriedades às demandas específicas de cada região consumidora e permite maior produção. Também possuem a vantagem de poder contar com uma composição balanceada entre gorduras saturadas e insaturadas, assim como reduzir o conteúdo de colesterol. A gordura desempenha várias funções no sorvete (Marshall & Arbukle, 1996):

- Lubrificante: auxilia a correta fusão do sorvete na boca
- Estrutura: os cristais de gordura permitem incorporar ar para obter o *overrun* adequado ao mesmo tempo que fornecem textura suave.
- Carregador de sabores e aromas

O *overrun* é o aumento de volume em relação ao volume da mistura devido à incorporação de ar realizada durante o congelamento e é representado em porcentagem sobre o volume da mistura original. Segundo a legislação brasileira (Portaria n. 379, 26 de abril de 1999, do Ministério da Saúde), 1 litro de sorvete deve pesar no mínimo 475g, ou seja, apresentar uma densidade de 0,475 g/mL. O *overrun* influencia muito a qualidade do sorvete, afetando principalmente sua textura. A capacidade de incorporação de ar (*overrun*) é atingida ou melhorada pelo uso de altas temperaturas, homogeneização adequada e envelhecimento da mistura que deve ser no mínimo de 4 horas. Os glóbulos de gordura menores fomentam melhor incorporação de ar. As misturas feitas com gorduras sólidas resultam menos capazes de incorporar ar. A homogeneização deve ser realizada a quente, em torno de 60°C, temperatura em que as gorduras estão totalmente líquidas e fluidas. Uma vez misturados os ingredientes, a pasteurização deve ser realizada para eliminar as bactérias patogênicas, solubilizar e auxiliar a mistura dos ingredientes bem como melhorar o sabor, a vida útil e a uniformidade do sorvete (Judkins & Keener, 1969). A homogeneização tem por objetivo principal reduzir o diâmetro dos glóbulos de gordura, aumentando a superfície exposta dos glóbulos, além de melhorar a solubilização dos ingredientes, melhorar a textura, a capacidade de incorporação de ar e reduzir o perigo de quebra de emulsão durante o congelamento. A viscosidade da mistura é reduzida, o

que facilita a incorporação de ar (*whipping*). Esta etapa é realizada após a pasteurização, na mesma temperatura, pois quanto maior a temperatura de homogeneização, menor a viscosidade e menor o tempo de congelamento. Em seguida, a mistura deve ser resfriada até uma temperatura menor que 4,5°C para evitar que a mistura fique viscosa e não funda adequadamente na boca. Após o esfriamento, deve ser maturada a menos de 4°C para evitar o crescimento de bactérias. A maturação é necessária para a solidificação dos glóbulos de gordura entre outras mudanças que levam a um aumento da viscosidade, como consequência, obtém-se um sorvete de textura macia, com bom corpo e resistência à fusão e melhoria na capacidade de incorporação de ar (Revilla, 1971).

No produto final a função da gordura é crítica porque forma pequenos aglomerados sobre a superfície das bolhas de ar incorporadas, estabilizando-as, parâmetro de extrema importância para a textura do sorvete, da qual depende, em grande parte, a qualidade do mesmo (Marshall & Arbukle, 1996).

6.5.- MARGARINAS

São emulsões plásticas ou fluídas, principalmente do tipo água em óleo, produzidas a partir de óleos e/ou gorduras comestíveis, na qual o leite poderá estar presente ou não como um dos componentes.

6.6.- GORDURAS TÉCNICAS (*SHORTENINGS*)

São óleos e gorduras de uso específico, comercializadas e utilizadas principalmente em nível industrial. Incluem uma grande variedade de produtos, utilizados para os mais diversos fins como emulsificação, lubrificação e aeração, entre outros. Estas gorduras se diferenciam das margarinas e outros produtos em que contém vários materiais não gordurosos em sua composição (Weiss,1983; Brekke,1980; citados por Block, 1992). Podem ser classificadas de diversas maneiras: de acordo com seu estado físico (plásticas, fluídas, líquidas, em pó); composição (animal e/ou vegetal) e uso específico (confeitaria, sorvetes, panificação, frituras e outros) (Chrysam, 1985; Brekker, 1980 em Block, 1992). Cada uma destas gorduras é

requerida por alguma característica específica: plasticidade, transferência de calor e estabilidade oxidativa entre outras.

7.- PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA: REFINO DA GORDURA

7.1.- NEUTRALIZAÇÃO

Etapa do processamento de óleos que visa a retirada dos AGL. A desacidificação é realizada por neutralização com soda, com a conseqüente formação de sabões, que são solúveis em água e retirados por centrifugação. A concentração de solução aquosa de NaOH está entre 16 e 18°Bé. O óleo deve estar quente (60°C) e o tempo de contato deve ser de 10 min. Depois o óleo deve ser centrifugado e lavado com água quente isenta de cálcio e magnésio (15% aprox.) por três vezes, evitando a formação de emulsões (Erikson, 1995).

7.2.- DESODORIZAÇÃO

Os óleos e gorduras degomados, neutralizados, clarificados e hidrogenados são considerados praticamente como não comestíveis sem desodorização.

Os objetivos da desodorização são os seguintes:

- Remover compostos com odor e gosto indesejáveis com o intuito de se produzir óleos mais brandos;
- Reduzir o conteúdo de AGL a valores mínimos;
- Destruir os peróxidos presentes para melhorar a estabilidade do óleo;
- Melhorar a cor pela destruição de certos pigmentos termossensíveis (i.e. carotenóides);
- Remover compostos sulfurosos de baixa volatilidade, considerados venenos catalíticos para o processo de hidrogenação.

Trata-se de um processo de destilação a vapor com alta temperatura e alto vácuo. Consegue-se uma redução da acidez até atingir valores entre 0,01-0,03%, e um valor de peróxidos de zero. Trabalha-se com pressões absolutas de 2-10mmHg e temperaturas entre 225-260°C, usando vapor ou nitrogênio como gás de arraste. Sob

estas condições, consegue-se minimizar os danos aos triacilgliceróis mais sensíveis e a outros compostos de baixa volatilidade, como os esteróis e tocoferóis. Os compostos voláteis que devem ser retirados são os aldeídos, cetonas, alcoóis, produtos de decomposição térmica de peróxidos e pigmentos. O tempo de desodorização com injeção de vapor direto varia entre 30 e 120 minutos. O resfriamento é feito com água (38-49°C) e podem ser adicionados ácido cítrico ou outros antioxidantes (Erikson, 1995).

8.- PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE GORDURAS ESPECIAIS

8.1.- HIDROGENAÇÃO

Atualmente é o processo de modificação de consistência mais usado na indústria de óleos e gorduras e consiste na adição de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos na presença de um catalisador, resultando na saturação ou isomerização das duplas ligações. Das mudanças ocasionadas pela hidrogenação, a alteração na consistência é talvez o fator mais importante na fabricação destas gorduras. A proporção entre o teor de gordura sólida e líquida é um dos principais determinantes da consistência, pois é o parâmetro que confere o grau de dureza a uma determinada temperatura (Erikson, 1995).

8.2.- FRACIONAMENTO

O fracionamento é uma alternativa à hidrogenação, que envolve uma cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólidas e líquidas. As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (Breitschuh & Windhab, 1998).

Segundo Hamm, (1995), o fracionamento é utilizado para três objetivos fundamentais:

- Remoção de compostos de alto ponto de fusão de um óleo, de modo que o mesmo se torne límpido: winterização

- Enriquecimento de um óleo com um triacilglicerídio mais insaturado, objetivando melhorar suas propriedades e aplicações.
- Recuperação de uma fração com uma composição que possa ser usada em formulação de gorduras especiais em função das suas características.

8.3.- INTERESTERIFICAÇÃO

Oferece uma importante alternativa para modificar o comportamento de óleos e gorduras. O desempenho do produto final após hidrogenação é devido, em grande parte, às mudanças físicas nos ácidos graxos. A interesterificação, entretanto, não altera os ácidos graxos do material de partida. As alterações nas propriedades de solidificação e fusão dos óleos e gorduras interesterificadas são devidas às proporções relativas dos componentes glicerídicos após o rearranjo dos ácidos graxos (Erickson, 1995). A interesterificação é usada para influenciar o comportamento de fusão, em particular para combinar as propriedades desejadas à temperatura da geladeira, do ambiente e do corpo, assim como para promover a cristalização na forma desejada. (Applewhite, 1992; Grimaldi, 1999)

8.3.1.- Interesterificação Química

Em óleos vegetais há preferência dos ácidos graxos insaturados pela posição central do glicerol. A interesterificação química muda esta distribuição ordenada para uma distribuição randômica (aleatória), influenciada pela temperatura da reação, acima da temperatura do ponto de fusão do óleo (120-150°C), pelo vácuo e pela presença de um catalisador, normalmente o metilato de sódio (Erikson, 1995).

8.3.2.- Interesterificação Enzimática

Enzimas, especificamente as lipases, são catalisadores biológicos de ocorrência natural, excretados pelos microorganismos, auxiliando na digestão de óleos e gorduras. A reação de interesterificação catalisada por lipases oferece possibilidades diferentes da interesterificação química para transformação de óleos e gorduras, já que certas lipases mostram especificidade posicional (randômica ou específica). As reações catalisadas pelas lipases randômicas são similares às reações acontecidas na

interesterificação química em termos de especificidade posicional do ácido graxo. Porém a lipase específica consegue diferenciar a posição do ácido graxo (1,2,3) e a existência de insaturação (Erickson, 1995).

9.- PROPRIEDADES FÍSICAS DE UMA GORDURA

9.1.- PONTO DE FUSÃO

Os triacilglicerídeos puros apresentam pontos de fusão bem definidos, porém os óleos e gorduras naturais, misturas complexas de triacilglicerídeos, apresentam uma faixa de fusão. Além disso, o processo de fusão pode mudar com a forma de cristalização da amostra, que por sua vez é influenciada pelo pré-tratamento da amostra (Erickson, 1995; Deman *et al.*, 1989).

9.2.- TEOR DE SÓLIDOS

O método direto por RMN (Ressonância Magnética Nuclear) de baixa resolução para medir o teor de gordura sólida assim como o ponto de fusão de uma gordura, está baseado no fato de que os prótons possuem diferentes mobilidades na fase sólida e na fase líquida. Este fato está representado pelo tempo de relaxação. O *spin* do próton na fase sólida relaxa duas vezes mais rápido do que na fase líquida. Somente podem ser usados equipamentos de RMN de onda pulsante. A porcentagem de sólidos é representada pela relação entre a resposta obtida dos núcleos de hidrogênio pertencentes aos glicerídios na fase sólida e a resposta dos núcleos de hidrogênio em ambas as fases (AOCS)

9.3.- CURVA DE CRISTALIZAÇÃO E DE FUSÃO COM DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

O uso de medidas físicas em óleos e gorduras na indústria está referenciado a controle de qualidade e pesquisa e desenvolvimento de novos produtos. Durante muitos anos a calorimetria diferencial vem sendo usada para caracterização de gorduras especiais, manteiga de cacau e triacilglicerídeos puros (Cebula, 1991). A Calorimetria Diferencial Explorativa é uma técnica simples e rápida que consiste na medida indireta do calor associado a transferências físicas e químicas das substâncias

gordurosas, quando estas são submetidas a um programa linear de temperatura controlada. Esta técnica mede a quantidade de energia elétrica necessária para manter o equilíbrio térmico entre a amostra em análise e uma substância de referência no intervalo de temperatura considerado (Silva, 1988). Segundo Cebula (1991, 1992) os resultados mostram a sensibilidade e reprodutibilidade com que os dados fornecidos pelo DSC podem ser usados para classificar os tipos de gordura em função do seu comportamento térmico. As propriedades térmicas de maior interesse são os fenômenos de cristalização e fusão que acompanham o conteúdo de gordura sólida e que estão definidas pelo comportamento polimórfico da gordura. Muitas destas informações podem ser obtidas usando uma técnica como a Calorimetria Diferencial Exploratória que mede a mudança de energia experimentada pela amostra durante o aquecimento e o resfriamento controlado.

O tamanho da amostra, a velocidade de aquecimento ou resfriamento, a temperagem, ou seja, a história térmica da amostra, influenciam a forma do resultado fornecido pelo DSC. Os parâmetros calculados para caracterizar o termograma são: temperatura do pico (°C), altura do pico (W/g), área do pico (Joules/g) e temperatura "onset" calculada traçando a máxima tangente de uma energia em processo de volta à linha base (°C). O número de picos depende não somente da taxa de esfriamento ou aquecimento, mas também da composição triglicerídica da gordura.

10.- ANÁLISE SENSORIAL

Segundo a ABNT (1993) a análise sensorial é uma metodologia científica usada para medir, analisar e interpretar reações perante as características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição. Avaliar um produto sensorialmente faz parte do dia-a-dia das pessoas que o fazem naturalmente desde crianças, quando aceitam ou rejeitam um alimento ou quando preferem um produto de uma determinada marca sobre outra pelas suas características organolépticas.

Basicamente, os métodos sensoriais são agrupados em analíticos e afetivos. Os métodos analíticos são utilizados em avaliações em que são necessários a seleção

e/ou treinamento da equipe sensorial e em que é exigida uma avaliação objetiva, ou seja, na qual não são consideradas as preferências ou opiniões pessoais dos membros da equipe, como no caso dos testes afetivos (ASTM, 1968).

Os testes discriminativos determinam se existe diferença perceptível entre as amostras. São testes analíticos onde os julgadores de uma equipe atuam como instrumentos para detectar pequenas diferenças, podendo ser do tipo que avalia a diferença global ou do tipo direcional (Meilgaard *et al.*, 1991, Stone & Sidel, 1985).

Os testes afetivos são uma importante ferramenta pois acessam diretamente a opinião (preferência e/ou aceitabilidade) do consumidor já estabelecido ou o potencial de um produto, sobre características específicas do produto ou idéias sobre o mesmo e, por isso, são também chamados de testes de consumidor. Os testes afetivos podem ser classificados, segundo Meilgaard *et al.* (1991), basicamente em duas categorias:

- Testes de aceitabilidade: quando o objetivo é avaliar o grau com que consumidores gostam ou desgostam de um produto.
- Testes de preferência: quando o objetivo é avaliar a preferência do consumidor quando ele compara dois ou mais produtos entre si.

10.1.- TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE (MEILGAARD *ET AL.*, 1991)

Trata-se de um teste de diferença simples em que se avalia o tamanho da diferença, usado para determinar se existe diferença entre uma ou mais amostras em relação ao controle e simultaneamente estimar o tamanho da diferença. O teste consiste na apresentação de uma amostra-controle e uma ou mais amostras codificadas. Sempre se introduz uma amostra igual ao controle (placebo) entre as amostras codificadas. O julgador é solicitado a provar as amostras, comparando-as com o controle e avaliar o grau de diferença usando uma escala apropriada. A ordem de apresentação das amostras deve ser balanceada entre os julgadores conforme o número de amostras. A análise dos dados deve ser feita por análise de variância (ANOVA) e para a comparação das médias das amostras com a do controle é indicado o teste de média de Dunnett. Assim, as médias que diferirem do padrão por uma diferença maior ou igual ao valor da mínima diferença significativa (dms) são

consideradas significativamente diferentes ao nível de significância de 5% ($\alpha \leq 0,05$). A seguir é apresentada a aleatorização de apresentação das amostras aos provadores para o teste de diferença-do-controle e para o teste de consumidor (sem considerar a coluna do padrão) na Tabela 9.

Tabela 9. Ordem de apresentação das amostras para os provadores (para os dois testes, no caso do teste de consumidor não foi apresentado o padrão)

Provador	Padrão	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
1	A	A	B	C
2	A	B	C	A
3	A	C	A	B
4	A	B	A	C
5	A	A	C	B
6	A	C	B	A

10.2.-TESTE DE CONSUMIDOR OU AFETIVO (ASTM,1979; MEILGAARD *et al*,1991)

Os testes afetivos são usados entre outros objetivos para o desenvolvimento de novos produtos, durante o trabalho de desenvolvimento de uma nova formulação, sendo que protótipos e produtos concorrentes podem ser usados nestes testes.

O teste de aceitabilidade é utilizado quando se deseja conhecer o comportamento afetivo do consumidor com relação ao produto, usando para esse fim escalas hedônicas que expressam gostar ou desgostar de um produto. Pode-se avaliar a aceitação global ou também a aceitação de atributos do produto. Os resultados devem ser analisados por análise de variância (ANOVA). Havendo diferença significativa entre amostras, recomenda-se o teste de Tukey para determinar quais as amostras que diferem entre si.

11.- ANÁLISE INSTRUMENTAL

11.1.- TEXTURA EM BOLOS

A textura contribui para a aceitabilidade geral de uma alimento, tanto quanto aparência e *flavor*. Além da avaliação sensorial, a textura dos alimentos pode ser

avaliada por métodos instrumentais. A forma mais comum de se avaliar a textura de alimentos por métodos instrumentais é submeter a amostra a uma força e avaliar a extensão da deformação ou resistência da amostra a essa força, usando esse parâmetro para avaliar a textura. Existem varias metodologias de avaliação instrumental da textura, porém a força pode ser aplicada sobre a amostra de cinco formas diferentes: compressão, cisalhamento, corte, tensão e pressão. O teste mais aplicado em bolos e pães para medir a maciez é o teste de compressão, onde é medida a resistência de um alimento à compressão. A força necessária para comprimir a amostra é tomada como índice de firmeza ou maciez.

Dentre os métodos instrumentais os mais válidos são os métodos fundamentais, os quais medem propriedades físicas bem definidas dos alimentos e as relacionam com as propriedades texturais dos alimentos. Têm como vantagem a expressão dos resultados em unidades bem definidas, podendo-se quantificar os efeitos de varição da amostra em função da geometria do equipamento e dos acessórios, assim como das condições do teste. Algumas medidas complexas tem sido tomadas a partir de curvas de força-deformação e usadas como índice de propriedades físicas de alimentos. Vários instrumentos tem sido utilizados para se realizar testes fundamentais, dentre eles os mais usados são o texturômetro TA-XT2 e o Instron Universal Testing Machine. Os dois são bastante versáteis contando com vários acessórios que podem ser trocados em função da propriedade a ser medida em cada amostra.

As curvas obtidas pelo texturômetro são interpretadas em função da classificação de termos e métodos de perfil de textura de Brandt *et al.* (1963) e de Szczesniak (1963) os quais propuseram três categorias de características texturais: mecânicas, geométricas e outras. As características mecânicas primárias e secundárias foram definidas a seguir na Tabela 10.

11.2.- AUMENTO DE VOLUME DO SORVETE (*OVERRUN*)

Durante o batimento na elaboração do sorvete incorpora-se ar à massa, produzindo-se o *overrun*, ou o aumento de volume do sorvete sobre o volume da mistura usada. A quantidade de ar no sorvete é importante porque influencia a

qualidade e o lucro, portanto esta quantidade de ar incorporado está estabelecida por padrões legais. A medição foi baseada na metodologia de Cottrell *et al.* (1979).

Tabela 10. Características mecânicas primárias e secundárias, usadas na caracterização física e sensorial da textura de um alimento.

Propriedades	Físicas	Sensoriais
Primárias		
Dureza	Força necessária para produzir uma certa deformação	Força requerida para compressão de uma substância entre os dentes molares (para sólidos) ou entre a língua e o palato (para semi-sólidos)
Coesividade	Extensão a que um material pode ser deformado antes da ruptura. Força das ligações internas que dão corpo ao produto	Grau com o qual uma substância é comprimida entre os dentes antes de romper
Viscosidade	Velocidade de fluxo por unidade de força	Força requerida para puxar um líquido da colher para a língua
Elasticidade	Velocidade na qual um material deformado volta à condição não deformada, depois que a força de deformação é removida	Grau com o qual um produto volta a sua forma original, depois da compressão com os dentes
Adesividade	Energia necessária para superar as forças atrativas entre a superfície do alimento e a de outros materiais com o qual o alimento está em contacto	Força requerida para remover o material que adere à boca (palato) durante o processo normal de comr.
Secundárias		
Fraturabilidade	Força com que o material fratura; um produto com alto grau de dureza e baixo grau de coesividade	Força com a qual uma amostra esmigalha, racha ou quebra em pedaços
Mastigabilidade	Energia requerida para mastigar um alimento até a deglutição; produto: dureza X coesividade X elasticidade	Tempo requerido para mastigar uma amostra, a uma velocidade constante de aplicação de força, para reduzí-la à consistência adequada para deglutição
Gomosidade	Energia requerida para desintegrar um alimento semi-sólido até estar pronto para deglutição: é o produto dureza X coesividade X 100	Densidade que persiste durante a mastigação: energia requerida para desintegrar um alimento semi-sólido ao ponto ideal para deglutição.

Fonte: Civille & Szczesniak, 1973.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Manual on consumer sensory evaluation**. STP 682. Philadelphia. 1979.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Manual on sensory testing methods**. STP 434. Philadelphia. 1968.
3. AOCS – Official Methods and recommended practices of the American Oils Chemist Society. 3 ed. Champaign. v . 1-2. 1993.
4. APPLEWHITE, T.H. Interesterification and fractionation. In: World Conference on Oilseed Technology and Utilization. **Proceedings:** Ed AOCS, 1992.
5. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT).** Análise sensorial dos alimentos e bebidas – Terminologia – **NBR 12806. SP. 1993.**
6. ARAGÃO, C.G. **Mudanças físicas e químicas da semente de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) durante o processo fermentativo**. Manaus, 1992. 115p. Dissertação de Mestrado. INPA. Universidade do Amazonas.
7. BARBOSA, W.C.; NAZARÉ, R.F.R.; NAGATA, I. Estudos físicos e químicos dos frutos: bacuri (*Platonia insignis*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e mucuri (*Byrsonima crassifolia*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 5, 1979. Pelotas. **Anais**. V.2, 1979. p.797-808.
8. BARKER, P.; CAUVIN, S. Fat and calorie-modified bakery products. **International Food Ingredients**, n.1/2, p.19-24. Jan/feb 1994.
9. BENNION, E.B.; BAMFORD, G.S.T. **The technology of cake making**. Aylesbury: Leonard Hill, 1973. 390p.
10. BERBERT, P.R.F. Influência das condições climáticas na composição química e características físicas da manteiga do cacau. **Revista Theobroma,** Ilhéus, v.6, n.3, p.67-76, mar, 1976.
11. BERBERT, P.R.F. Determinação do teor, ácidos graxos e características físicas das gorduras das sementes do *Theobroma grandiflora, I.* e do *Theobroma bicolor, L.* e comparação com a gordura do *Th. cacao, L.* **Revista Theobroma,** Ilhéus, v.11, n.2, p.91-98, fev , 1981.
12. BERGER, K.G.; JEWELL, G.G. & POLLITT, J.M. Oils and Fats. In: VAUGAN, J.G. **Food Microscopy**. London: Academic Press, 1979. Cap 12. p: 445-497.

13. BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. **Chemistry and physics of baking**. London: The Royal Society of Chemistry. 1987. 276p.
14. BLENDFORD, D.E. Reaching saturation point. **Food Flavorings, Ingredients, Packaging and Processing**. London. v.9, n.10, p.59-63. Oct, 1987.
15. BLOCK, J.M. **Comportamento técnico de gorduras produzidas no Brasil.** Florianópolis, 1992. 125 p. Dissertação de Mestrado (Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.
16. BORTOLO, V. F. **Utilização de amido de milho ceroso pré-gelatinizado e gomas xantana e guar como substituto de gordura em bolos.** Campinas, 1998. Dissertação de mestrado. FEA. UNICAMP.
17. BRASIL, Ministério da saúde. Agência Nacional de vigilância sanitária. **Portaria n.379, de 26 de abril de 1999**. Regulamento técnico referente a gelados comestíveis, preparados, pós para preparo e bases para gelados comestíveis. Diário Oficial da União, 29 abril 1999. Seçaõ 1.
18. BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E.J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **JAOCS,** Champaign, v.75, n.8, p.897-904, aug 1998.
19. CÂNDIDO, L.M.B.; CAMPOS, A.M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos**. 1 ed. São Paulo: Livraria Varela. 1996. 400p.
20. CALZAVARA, B.B.G. Fruteiras: abieiro, abricozeiro, bacurizeiro, biribazeiro e cupuaçuzeiro. **Série culturas da Amazônia**, IPEAN: Belém, v.1, n.2, p.45-84.1970.
21. CALZAVARA, B.B.G.; MÜLLER, C.H.; KAHNAGE, O.N.C. **Frutlcultura tropical: O cupuaçuzeiro.** Belem: EMBRAPA/CPATU, 1984, 99p.
22. CARPENTER, D.R.; HAMMERSTONE, J.F.; ROMANCZYK, L.J. and AITKEN, W.M. Lipid composition of *Herrania* and *Theobroma* seeds. **JAOCS,** Champaign, v.71, n.8, p. 845-851. Aug 1994.
23. CAVALCANTE, P.B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. 5ª ed. Belem: Ed. CEJUP. 1991. 279 pp.
24. CEBULA, D.J. and SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: Effects of cooling and heating rate variation. **JAOCS,** Champaign, v.68, n.8, p.591-595. Aug 1991.

25. CEBULA, D.J. and SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats: Part II - Effects of blends and minor components. **JAOCS,** Champaign, v.69, n.10, p.992-998. Oct 1992.
26. CHAAR, M.J. **A composição do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) e conservação de seu néctar por meios físicos e químicos**. Rio de Janeiro. 1980. 87p. Dissertação de mestrado. Universidade Rural do Rio de Janeiro.
27. CHAISERI, S. and DIMICK, P.S. Cocoa butter – Its composition and properties. **The manufacturing Confectioner,** Glen Rock, v.67, n.9, p 115-122, Sept 1987.
28. CHAISIERI, S.; ARRUDA, D.H.; DIMICK, P.S.; ENRIQUEZ, G.A. Thermal Characteristics and Composition of Fats From *Theobroma* Species. *Turrialba*, **39** (4): 468-472 (1989).
29. CHAISERI, S. and DIMICK, P.S. Lipid and hardness characteristics of cocoa butters from different geographic regions. **JAOCS**, Champaign, v. 66, n. 11, p. 1771-1776. Nov 1989.
30. CHONG, C.N.; HOHO, Y.M.; WANG, C.W. Fractionation procedures for obtaining CB-like fat from enzimatically interesterified palm olein. **JAOCS**, Champaign, v.69, n.2, p137-140, Feb 1992.
31. CIVILLE, P. and SZCZESNIAK, A.S. Guidelines to training a texture profile panel. **Journal of Food Texture Studies,** v.4, p 204-223, 1973.
32. COOPER, Ch; ARCO Chemical Technology. F. **Reduced calorie cocoa butter substitutes**. Intl. A23G 1/00, A23G 3/00, A23D 9/00. US. 24 nov 1993. PATENTE: EPO 571 218 A2. IN. LIPP and ANKLAM, **Food Chemistry**, v.62, n.1, p.73-97. 1998.
33. COTTRELL, J.I.L.; PASS, G.;PLILLIPS, G.O. Assessment of polysaccharides as ice-cream stabilizers. **Journal of Science of Food and Agriculture.** v.30, n.11, p 1085-1088. Nov. 1979.
34. COUTINHO, R.B.S. Industrialização das sementes de cupuaçu. Revista de Farmácia e Bioquímica da Amazônia, Belém, v.2 , n.4, p.7-10. Abr, 1969.
35. CUATRECASAS, J. Cocoa and its Allies. A Taxonomic Revision of the Genus Theobroma; **Contribution National Herbarium U.S. National Museum** 35; Washington, DC, Part 6, pp 1-1235. 1964.

36. DE MAN, L.; DEMAN, J.M. and BLACKMAN, B. Polymorphic behavior of some fully hidrogenated oils and their mixtures with liquid oil. **JAOCS**, Champaign , v.66, n.12, p.1777-1780. Dec 1989.
37. DZIEZAK, J.D. Fats, oils and fat substitutes. **Food Technology**, Chicago, v.43, n.7, p.66-74. Jul, 1989.
38. ERIKSON, M.D. Interesterification. In ERIKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995, chap. 16, p. 277-296.
39. FACIOLI, N.L.; GONÇALVES, L.A.G. Modificação por via enzimática da composição triglicerídica do óleo de piquí (*Cariocar brasiliense* Camb.) **Química Nova,** São Paulo, v.21, n.1, p.16-19, Jan 1998.
40. FINCHUM, E. and GUNNERDAL, J. Specialty fats for fillings, spreads and nut roasting. **The manufacturing Confectioner,** Glen Rock, v.74, n.5, p.99-109. May 1994.
41. GLICKSMAN, M. Hydrocolloids and the search for the "Oil Grail". **Food Technology**, Chicago, v.45, n.10, p.96-103. Oct, 1991.
42. GRIMALDI, R. **Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais.** Campinas, 1999. 162p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
43. GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; GIOIELLI, L.A. & SIMÕES, I.S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II. – Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y aceites**. v.52, n.6. nov/dez, 2001.
44. HAMM, W. Trends in edible oil fractionation. **Trends in Food Science & Technology**, v.6, n.4, p. 121-126. apr 1995.
45. HAMMERSTONE, J.F.Jr; ROMANCZYK, L.J.; AITKEN, W.M. Purine alkaloid distribution within *Herrania* and *Theobroma* – **Phytochemistry**, London, v.35, n.5, p.1237-1240. May, 1994.
46. HARGREAVES, N. Cocoa butter equivalents fill compatibility gap. **Candy industry,** v.153, n.11, p. 42-46. Nov 1989
47. HARTMAN and LAGO. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab. Pract**. London. v.22, n.8, p.475-476. Aug 1973.

48. HESS, C. **Teores de isômeros *trans* em gorduras vegetais hidrogenadas avaliados por diferentes técnicas instrumentais**. Campinas, 1999. 109p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

49. HOMMA, A.K.O. Cupuaçu: potencialidade de Mercado, algumas especulações. In: I Workshop sobre as culturas de cupuaçu e pupunha. Manaus. **Anais**. EMBRAPA-CPAA. p.170. 1996.

50. JUDKINS, H.J.; KEENER, H.A. **La leche, su producción y procesos industriales**. Trad. Alfonso Vasseur Walls. 3 ed. San Jose: Ed Compañía Editorial Continental, 1969.

51. LANNES, S.C.S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates.** São Paulo, 1997, 168 p. Tese Doutorado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP.

52. LEISSNER, R.; HOGENBIRK, G.; NILSSON, J.; PETERSSON, B.; ALANDER, J.; HELMBRING, G.; STENMYR, C.; LINGHEDE, M.; GUNNERDAL, J. **Cocoa Butter Alternatives**. Sweden: Ed. Karlshamns, Oils and Fats Academy. 1991. 133p.

53. LIPP, M. and ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry,** Great Britain, v.62, n.1, p.73-97. Jan 1998a.

54. LIPP, M. and ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part B. Analytical approaches for identification and determination. **Food Chemistry,** Great Britain, v.62, n.1, p.99-108. Jan 1998b.

55. LOISEL, C.; KELLER, G.; LECQ, G.; BOURGAUX, C.; OLLIVON, M. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **JAOCS**, Champaign, v.75, n.4, p.425-439. Apr, 1998.

56. LOVEGREN, N.V.; GRAY, M.S. and FEUGE, R.O. Polymorphic changes en mixtures of confectionery fats. **JAOCS,** Champaign, v.53, n.2, p.83-88. Feb 1976.

57. LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate.** Campinas, 2001. 195p. Tese Doutorado, FEQ – UNICAMP.

58. MARSHALL, R. T.; ARBUCKLE, W. S. **Ice Cream** . 5 ed. Chapman & Hall, New York, 1996. 349 p.

59. MATTIETTO, R.A. **Estudo comparativo das transformações estruturais e fisico-químicas durante o processo fermentativo de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.)** Campinas, 2001. 164p. Dissertaçao (Mestre em Tecnologia de Alimentos) Faculdadede Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

60. MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. Sensory Evaluation Techniques. 2. ed. Florida: CRC Press. 1991. 354p.

61. MINIM, V.P.R. **Metodologia para determinação de sucedâneos de manteiga de cacau em chocolate.** Campinas, 1996, 207 p. Tese Doutorado em Ciência de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP.

62. MOHD ALI, A.R.; MOI, L.M.; FISAL, A.; NAZARUDDIN, R. and SABARIAH, S. The application of Borneo tallow in dark chocolate shell. **J. Sci. Food Agric**, London, v.76, n.2, p.285-288. Feb, 1998.

63. MOHARRAM, Y.G. and MOUSTAFA, A.M. Utilisation of mango seed kernel (*manguifera indica)* as a source of oil. **Food Chemistry**, v.8, n.2, p.269-276. Feb, 1982.

64. MONTEIRO, W.R. **Gênero Theobroma: distribuição e importância econômica**. Apostila: CEPLAC / ITABUNA, BA. "s.d."

65. NASSU, R.T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC).** Campinas, 1994. 93 p. Dissertação Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

66. NAZARÉ, R.F.R.; BARBOSA, W.C.; VIEGAS, R.M.F. Processamento das sementes de cupuaçu para obtenção de cupulate. Belém. **Boletim de pesquisa EMBRAPA/CPATU**, n. 108, 1990. 38p.

67. NAZARÉ, R.F.R. Processos agroindustriais para o desenvolvimento de produtos de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum),* In: **Seminário Internacional sobre pimenta-do-reino e cupuaçu**. 1. Belém. 1996.

68. NESARETNAM, K. and MOHD ALI, A.R. Engkabang (Illipie) - An excellent component for cocoa butter equivalent fat. **J. Sci. Food Agric**, Cambridge, v.60, n.1, p. 15-20. Jan 1992.

69. NOOR LIDA, H.M.D.; MD.ALI, R. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **JAOCS**, Champaign v.75, n.11, p1625-31, Nov 1998.

70. OLIVEIRA, M.L.S. **Contribuição ao aproveitamento industrial do cupuaçu, (*Theobroma grandiflorum* Shum).** Fortaleza. 1981. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará.

71. PADLEY, F.B. and TIMMS, R.E. The determination of cocoa butters equivalents in chocolate. **JAOCS**, Champaign, v.57, n.9, p.286-293. Sept 1980.

72. PLUG, H.; HARING, P. The role of ingredient-flavor interactions in the development of fat free foods. **Trends in Food Science and Technology**. Cambridge, v.4, n.50, p.150-152. 1993.

73. POSTMUS, E.; DEMAN, L. & DEMAN, J.M. Composition and physical properties of north american stick margarines. **Can. Inst. Food Sci. Technol**. v.22, n.5, p.481-486. May, 1989.

74. PYLER, E.J. **Baking Science and Technology**. 3 ed. Sosland Publishing Company, Kansas. 1988.

75. QUEIROZ, M.B. **Estudo dos parâmetros de torração de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.).** Campinas, 1999. Dissertação de mestrado. FEA. UNICAMP.

76. REVILLA, R. **Tecnología de la leche. Procesamiento, manufactura y análisis**. 3 ed. México, DF: Ed. Herrero Hermanos Sucesores, S.A. 1971. 160 p.

77. RIBEIRO, G.D. **A cultura do cupuaçuzeiro em Rondônia**. Porto Velho: EMBRAPA-CPAF-Rondônia, 1992. 32p.

78. SALGADO, A. Gorduras alternativas à manteiga de cacau. In: JARDIM, C.P; LUCCAS, V. **Aplicação de gorduras em chocolate, sorvetes, confeitaria e panificação.** Campinas: ITAL, 1999. 140 p.

79. SCHWAN, R.F. Microbiology of cocoa fermentation: A study to improve quality. In: **12° Conferência Internacional de Pesquisa em Cacau**, Salvador. 1996.

80. SEN GUPTA, A. and ROY, S.K. Triglyceride composition of *maduca butyraceae* seed fat. **JAOCS**, Champaign, v.55, n.8, p.621-624, Aug 1978.

81. SHUKLA, V.K.S.; KRAGBALLE, K. Exotic butters as cosmetic lipids. **INFORM**, Champaign, v.9, n.5, p.512-516, May 1998.

82. SIMÕES, I.S. & GIOIELLI, L.A. Cristalização e polimorfismo de gorduras. **Óleos e Grãos.** v.50, p 20-29. Set/out 1999.
83. SILVA, W.G. **Gordura de cupuaçu – Sucedâneo da manteiga de cacau.** São Paulo. 1988. 124 p. Tese doutorado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. USP.
84. SOON, W. **Malaysia.** Selangor, Malasia. 1991. 522 pp.
85. SOTELO, A.; LUCAS, B.; GARZA, L. and GIRAL, F. Characteristics and fatty acid content of the fat of seeds of nine wild mexican plants. **J. Agric. Food Chem,** Columbus, v.38, n.7, p.1503-1505, Jul 1990.
86. SOTELO, A. and ALVAREZ, R.G. Chemical composition of wild *Theobroma* species and their comparison to the cacao bean. **J. Agric. Food Chem,** Columbus, v.39, n.11, p. 1940-1943. Nov 1991.
87. STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory Evaluation Practices**. Florida – USA. Academic Press, Inc. 1985. 311p.
88. SZPIZ, R.R.; JABLONKA, F.H. and PEREIRA, D.A. Mango seed fat. I. Physicochemical properties and fatty acid composition. In: International meeting on fats and oils technology. 1991. Campinas. **Proceedings.** Campinas: Ed UNICAMP 1991. p. 150-151.
89. TUCCI, M.L. **Seleção de genótipos para produção de manteiga de cacau no vale do Ribeira, SP, Brasil**. Piracicaba, 1997, 120 p. Dissertação Mestrado em Agronomia. ESALQ, USP.
90. VASCONCELOS, M.N.L.; da SILVA, M.L.; MAIA, J.G.S. and GOTTLIEB, O.R. Estudo químico das sementes de cupuaçú. **ACTA amazónica**, Manaus, v.5, n.3, p.293-295. Mar 1975.
91. VASCONCELOS, M.A. **Transformações físicas e químicas durante a fermentação de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.).** Campinas, 1999. Dissertação de mestrado. FEA. UNICAMP.
92. VENTURIERI, G.A. Cupuassu tree – typical fruit of Amazônia with the prospect for export. **Inf. Soc. Bras. Frutic**, Belém, v.3, n.4, p.7. abr, 1984.
93. VENTURIERI, G.A. Composição do chocolate caseiro de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.). **Acta Amazônica**. Manaus, v.18, n.1/2, p.3-8. Jan/fev, 1988.

94. VENTURIERI, G.A.; RONCHI-TELES, B.; FERRAZ, I.D.K.; LOURDE, M. and HAMADA, N. **Cupuaçú: A espécie, sua cultura, usos e processamento.** Belem, Clube do Cupu, 1993. vii+108pp.

95. VENTURIERI, G.A. 1998. Base de dados do cupuaçu. Disponível na Internet: http://www.ufpa.br/centros/ccb/citogenetica/cupu , 22/11/1998.

96. WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 46, n. 6, p. 357-365, jun 1995.

97. YACKEL, W.C.; COX, C. Application of starch-based fats replacers. **Food Tecnology**. Chicago. v.46, n.6, p.146-148. Jun, 1992.

98. YELLA REDDY, S. and PRABHAKAR, J.V. Cocoa butter substitutes from sal *(Shorea robusta)* fat. **Int'l Jour. Food Sci. and Techn**, Glasgow, v.25, n.6, p.711-717. Dec 1990.

99. YELLA REDDY, S. and PRABHAKAR, J.V. Cocoa butter extenders from Kokum (*Garcinia indica)* and Phulwara *(Madhuca butyracea)* butter. **JAOCS,** Champaign, v.71, n.2, p.217-219. Feb 1994.

100. YELLA REDDY, S.; FULL,N.; DIMICK, P.S. and ZIEGLER, G.R. Tempering method for chocolate containing milk-fat fractions. **JAOCS,** Champaign, v.73, n.6, p.723-727. Jun 1996.

101. YOUNG, C.C. The interpretation of GLC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: a new approach. **JAOCS,** Champaign, v.61, n.3, p.576-581. Mar 1984.

102. ZAMBRANO, F.M. **Otimização das condições de hidrólise ácida do amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura: caracterização de hidrolisados e aplicação em bolos.** Campinas, 1998. Tese de Doutorado. FEA. UNICAMP.

CAPÍTULO 2

FATTY ACID AND TRIACYLGLYCEROL COMPOSITION AND THERMAL BEHAVIOR OF FATS FROM SEEDS OF BRAZILIAN AMAZONIAN *THEOBROMA* SPECIES

GILABERT-ESCRIVÁ[1], M.V.; GONÇALVES[1], L.A.G.; SILVA[2], C.R.S.; FIGUEIRA[2], A.

[1]FEA-DTA - UNICAMP; CP 6091; Campinas; SP, 13083-970; BRAZIL

[2]Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo; CP 96, Piracicaba, SP, 13400-970; BRAZIL

Artigo enviado para publicação ao **J. Food Science and Agriculture**, aceito, corrigido e aguardando a prova final para publicação. Disponível preprint em: http://www.wiley.co.uk/sci

FATTY ACID AND TRIACYLGLYCEROL COMPOSITION AND THERMAL BEHAVIOR OF FATS FROM SEEDS OF BRAZILIAN AMAZONIAN *THEOBROMA* SPECIES

ABSTRACT

Raw materials for cocoa butter alternatives depend mostly on the unsteady supply from wild stands of plants, while there is no current supply of Neotropical origin. Seed fats from *Theobroma* species (*T. cacao*; *T.bicolor*; *T. grandiflorum*; *T. obovatum*; *T. subincanum*; *T. speciosum*; *T sylvestre*; and *T microcarpum*, plus a close related species *Herrania mariae*) were analyzed for fatty acid and triacylglycerol composition by gas and liquid chromatography, respectively; for iodine value; melting point by open capillary; and for solid fat content (SFC) by nuclear magnetic resonance. All *Theobroma* species had significantly lower palmitic acid levels than *T. cacao*, except for *T sylvestre* and *T. speciosum. Theobroma microcarpum* contained high levels of linoleic acid (C18:2), while *H. mariae* had high levels of arachidic acid. Fats from *T. sylvestre* and *T speciosum* had similar iodine value to *T. cacao*, and higher melting point. No fat from the other species showed a similar melting profile to cocoa butter. *T sylvestre* and *T.bicolor* were the most similar to *T. cacao*, but had higher SFC at human body temperature. *Theobroma sylvestre* and *T. speciosum* seed fats had more POP than cocoa butter. Fats from seeds of *T. speciosum, T. sylvestre* and *T. bicolor* could be recommended as cocoa butter alternatives, while fats from species of section Glossopetalum could be employed in products requiring fats with lower melting point.

Keywords: ***Theobroma*** **species, triacylglycerol composition, fatty acid composition, cocoa butter substitutes**

INTRODUCTION

Seeds of *Theobroma cacao L.* are the unique source of cocoa butter, a valuable fat due to its unusual high stearic acid content, and consequent singular physical properties[1]. Cocoa butter is a solid fat at room temperature, with a sharp melting profile at 35-40°C. Fatty acid chain length, degree of unsaturation, and positioning at the glycerol backbone determine cocoa butter melting profile[2]. Alternative sources of fat with similar physical behavior are constantly sought. The fatty acid and the corresponding triacylglycerol composition of these common alternatives to cocoa butter are presented in Table 1. In general, all these fats, except for palm oil, contain higher levels of stearic acid and lower levels of palmitic in comparison to cocoa butter, resulting in a predominance of the SOS triacylglycerol. Natural sources of cocoa butter substitutes (CBS), include Illipe, derived from *Shorea* species (mainly *S. stenoptera*), with a similar triacylglycerol composition to cocoa butter; Kokum from *Garcinia indica*, with higher SOS content and melting point around 38-40°C; and Phulwara from *Madhuca butyraceae* [3,4,5]. Mango *(Mangifera indica)* kernel fat is similar to cocoa butter, except for the iodine value, and it can be used as cocoa butter replacer (CBR), with a melting point between 31°-36°C[6,7]. Fats obtained from shea tree (*Butyrospermum parkii*) and from Sal tree (*Shorea robusta*) must be fractionated to obtain the correct properties of a cocoa butter equivalent (CBE), with melting point within the range of 34° to 38°C. Raw materials for cocoa butter alternatives (CBS, CBR and CBE) depend mostly on the unsteady supply from wild stands of plants. Currently, there are no cocoa butter alternatives of Neotropical origin (from west hemispheric tropics of the "new world"), and there is a potential to identify candidates considering the large biodiversity of the region.

The genus *Theobroma* (Sterculiaceae) is of Neotropical origin, originally distributed from the Amazon basin through Southern Mexico (15°S to 18°N). Cuatrecasas[8] recognized 22 *Theobroma* species, and subdivided the genus into six sections according to morphological characters: Andropetalum (*T. mammosum);* Glossopetalum (*T. angustifolium, T. canumanense, T. chocoense, T. cirmolinae, T. grandiflorum, T. hylaeum, T. nemorale, T. obovatum, T. simiarum, T. sinuosum, T. stipulatum, T. subincanum);* Oreanthes (*T. bernouillii, T. glaucum, T. speciosum, T.*

sylvestre, T. velutinum); Rhytidocarpus (*T. bicolor*); Telmatocarpus (*T. gileri, T. microcarpum*) and Theobroma (*T. cacao*). Species representatives from all *Theobroma* sections can be found in Brazil, except for Andropetalum. The species occurring in Brazil (*T. grandiflorum, T. obovatum, T. subincanun, T. speciosum, T. sylvestre, T. microcarpum, T. bicolor* and *T. cacao*) are restricted to the Amazon basin[8,9].

Table 1. Main fatty acids and triacylglycerols (TAG) present in alternatives to cocoa butter fats (g/100 g)

	Illipe	Cocoa	Shea	Kokum	Sal	Palm
Fatty acids						
Palmitic acid	16	25	3.5	2	5	45
Stearic acid	46	36	43	57	44	4.5
Oleic acid	35	34	45	40	40	38
Linoleic acid	n.d	3	6.5	1	2	10
Arachidic acid	2	1	1.5	n.d	7	n.d
Others	1	1	0.5	n.d	2	2.5
TAG						
POP	7	14-18	n.d	n.d	1	27.5
POS	35	36-41	5	5	11	5.4
SOS	45	24-29	40	72	42	n.d
SOO	3	27-60	27	15	16	2.8
SOA	4	16-29	1	n.d	13	n.d
Others	6	11-27	27	8	17	64.3

n.d = not determined / Source: [3,4,5,6,7]

Studies have demonstrated the diversity of *Theobroma* species for a series of important qualitative characteristics, such as purine alkaloids, fatty acids, tocols and sterols composition in seeds[11,12,13,14]. Fat from seeds of *Theobroma grandiflorum* (cupuassu) has been particularly investigated[15,16,17], because of its increasing demand as a new fruit crop[18]. There is an increasing market for natural products, and the Brazilian *Theobroma* species could be used as alternative sources of special fats. *Theobroma* are understory species, tolerating growth under shade[8], making perfect candidates for sustainable-development agroforestry systems upon tropical conditions.

The objective of this work was to analyze fat samples derived from various pods and plants representing the eight Brazilian *Theobroma* species plus one *Herrania*[8] specie, a closely related genus, to evaluate potential sources of cocoa butter alternatives, or as a new source of unusual fatty acid.

MATERIALS AND METHODS

Plant material

Pods were sampled from the *Theobroma* collections "Addison O'Neill" at Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Amazônia Oriental, Belém, Pará, Brazil (1°20'S; 48°30'W); and "Basil Bartley" of Comissão Executiva do Plano de Lavoura Cacaueira (CEPLAC), located at Marituba, PA, Brazil (1°12'S; 49°30'W) from February to April 1997.

Sample preparation

Seeds were removed from mature pods, depulped, and stored frozen until freeze-dried. Dried seeds were ground to a fine powder and were extracted for 8 h with petroleum ether (b.p. 35°- 60°C) in a Soxhlet apparatus. Solvent was removed in a rotoevaporator, and residue was slowly dried under a stream of nitrogen. Fats were stored at 4°C.

Gas chromatography of fatty acid esters:

Official method AOCS Ce 1b-89[19]. Fatty acids were determined by gas chromatography after esterification to methyl ester according to Hartman & Lago[20]. The fatty acid methyl esters were separated in a 50 m x 0.25 mm i.d. flexible fused silica capillary column (CP Sil 88) on a Perkin-Elmer 8420 FID Gas Chromatograph. The follow program temperature was set in the column: initial hold time,15 min at 170 °C, program rate until 200°C at 2°C min^{-1}, final temperature of 200°C for 15 min. Injector temperature at 270°C and flame ionization detector temperature at 300°C. Helium was used as carrier gas. Peaks were identified by comparison with standard methyl ester fatty acid mixtures (Nu-Chek, MN, USA).

Iodine value

Official method[19] AOCS Cd 1c-85.

Liquid chromatography of triacylglycerides

Triacylglycerides were separated on a 25 cm x 5 mm i.d LiChrosorb Hibar RP-18 column using acetone:acetonitrile (62:38 v/v) as mobile phase at 1 ml min^{-1} flow rate[21] on a Perkin-Elmer LC-250 Chromatograph, equipped with a LCD-20 refractive index

detector and a SRI recorder with the Peaksimple software. Samples were dissolved in 5% acetone before injection. Triacylglycerides were identified by comparison with cocoa butter and palm oil standards[22], or based on Chaisieri et al.[23]. The software TRIGLIC[24] was used to estimate the theoretical triacylglycerol composition based in fatty acid composition.

Slip melting point

Official Method[19] AOCS Cc 3b-93; method B: Fats were totally melted and placed into 10 mm capillary tube with thin walls and 1 mm i.d.. The capillary tubes were maintained for 2h in freezer and 24 h at 26°C before measuring.

Solid Fat Content by NMR

Official method[19] AOCS Cd 16b-93, for tempering fats.

Statistics

Significant differences between means were determined by applying the Tukey's test for multiple comparisons (significance level $P<0.05$)

RESULTS AND DISCUSSION

Fatty acid composition

The fatty acid composition of the seed fats from *Theobroma* and *Herrania* species (Table 2) were similar to those described in the literature[11,12,13], considering variation due to genotype, season, or environmental effects. The only major exceptions were the data for *T. microcarpum* and *H. mariae*, both sampled from the same collection used by Carpenter et al[14]. The data presented here for *T. microcarpum* was similar to the fatty acid composition of *T. gileri* reported by Chaisieri et al[23], another species of the section Telmatocarpus. Therefore, it is likely that the discrepancy for fatty acid composition for *T. microcarpum*, analyzed by Carpenter et al[14] might have derived from erroneous identification, pod maturity or post-harvesting conservation. Similarly, Carpenter et al[14] related a large discrepancy for oleic and linoleic acid levels between *H. mariae* and the other *Herrania* species, while the data here presented confirmed the

similarity in composition between *H. mariae* and the other species belong to *Herrania*. The high level of arachidic acid (C20:0) detected in seed fat of *Herrania mariae* is similar to the values reported by Carpenter et al. (1994), that identified higher levels of arachidic acid in *Herrania* than in fats from *Theobroma* species (mainly present in *Telmatocarpus* and *Glossopetalum* sections).

Table 2. Fatty acid composition of *Theobroma* and *Herrania* seeds expressed in percent molar.

Section	Composition								
Species	C14:0 M	C16:0 P	C16:1 Po	C18:0 S	C18:1 O	C18:2 L	C18:3 Ln	C20:0 A	C22:0 B
Theobroma									
T. cacao (8)	tr	30,6^{c}	0,6	33,9^{b}	31,4^{c}	2,5^{de}	tr	0,9^{d}	tr
Oreanthes									
T. sylvestre (12)	nd	42,0^{b}	0,6	24,0^{cc}	28,4^{cc}	4,4^{bcd}	tr	0,6^{d}	tr
T. speciosum (3)	nd	46,9^{a}	0,8	20,2^{d}	23,3^{d}	7,2^{b}	tr	1,3^{d}	tr
Rhytidocarpus									
T. bicolor (6)	nd	8,1^{e}	0,2	47,8^{a}	41,0^{b}	1,2^{e}	tr	1,6^{d}	tr
Glossopetalum									
T. obovatum (5)	tr	8,6^{e}	tr	31,7^{b}	42,0^{ab}	6,1^{bc}	tr	9,7^{b}	1,4^{b}
T. grandiflorum (4)	tr	8,5^{e}	0,2	34,6^{b}	42,0^{ab}	3,4$^{bcd e}$	tr	9,9^{b}	1,3^{b}
T. subincanum (6)	tr	6,8^{e}	0,4	31,8^{b}	45,6^{a}	3,2^{cde}	0,7^{b}	10,3^{b}	1,4^{b}
Telmatocarpus									
T. microcarpum (3)	nd	14,4^{d}	0,8	6,4^{e}	31,4^{cc}	27,1^{a}	3,6^{a}	6,6^{c}	9,8^{a}
Herrania									
Herrania sp. (5)	0.2	8,9^{e}	0,3	26,7^{c}	15,0^{e}	29,5^{a}	0,6^{b}	17,8^{a}	1,1^{b}
Herrania mariae(1)	0.2	9,3^{e}	0,4	23,7^{cc}	19,7^{de}	28,2^{a}	tr	17,3^{a}	1,4^{b}

nd: not detected
tr: fatty acid not detected in all samples
Values in parentheses number of samples analyzed of each species
Means within the same column sharing a common letter are not significantly different ($P<0.05$)

There were significant differences (Tukey $P<5\%$) for fatty acid profile between species of distinct sections (Table 2) but there was no significant difference between fatty acid composition of species within the same section, except for palmitic acid in section Oreanthes. All fats from *Theobroma* species differed significantly from *T. cacao* for palmitic acid level, but for all the other fatty acids, there was at least one species

presenting no significant difference in content from *T. cacao*. Species from section Glossopetalum did not differ from *T. cacao* for stearic acid content, while *T. sylvestre* and *T. microcarpum* did not differ for oleic acid. In general, the fatty acid composition of *T. sylvestre* and *T. speciosum* (section Oreanthes) were the most similar to cocoa butter, but both had significantly higher palmitate content and significantly lower stearate. *Theobroma bicolor* (section Rhytidocarpus) seed fat was also similar to cocoa butter, but contained significantly higher levels of stearic acid and significantly lower palmitic acid. The fatty acid profile of species from Glossopetalum section (*T. subincanum, T. grandiflorum* and *T. obovatum*) were similar between themselves. Stearic acid levels were not significantly different from *T. cacao,* but all had significantly lower levels of palmitic and significantly higher levels of arachidic acid. *Theobroma obovatum* is a yellow fat and could be interesting for production of colored fats, like margarine. These fats are softer than cocoa butter and less stable, due to the high level of unsaturated acids. The fatty acid composition of *T. microcarpum* and *Herrania mariae* were most divergent, both presenting the highest levels of linoleic acid. Furthermore, *T. microcarpum* contained significantly higher levels of linolenic and behenic acids, while the *Herrania* species had significantly elevated arachidate, as described before[14]. In general, the species of the sections Glossopetalum and Telmatocarpus, and of the genus *Herrania* tended to have significantly higher levels of long chain fatty acids. Further, the levels of linoleic acid (C18:2), an important acid from the nutritional point of view, were significantly higher in *Herrania* species and in *T. microcarpum* (section Telmatocarpus), but not in Glossopetalum. The significantly higher levels of behenic acid in seed fat from *T. microcarpum* make this species a potential source of this unusual plant fatty acid, useful for low caloric specialty fats[25].

Iodine value

Iodine value of the *Theobroma* seed fats (Table 3) was calculated based on the fatty acid composition. *Theobroma cacao, T. speciosum, T. sylvestre* and *T. bicolor* presented the lowest iodine value. The species from the Glossopetalum section had iodine values slightly superior to cocoa butter. *Theobroma microcarpum* and *H. mariae* showed the highest percentage of unsaturated fatty acids, mainly linoleic acid and presented the highest iodine values.

Table 3. Iodine Value and slip melting point of *Theobroma* and *Herrania* fats.

Species/ Section	Iodine Value	Melting Point (°C)
Theobroma		
T. cacao	33	28.4
Oreanthes		
T. sylvestre	35	38.6
T. speciosum	34	43.6
Rhytidocarpus		
T. bicolor	38	36.3
Glossopetalum		
T. subincanum	47	32.0
T. grandiflorum	43	32.0
T. obovatum	48	30.8
Telmatocarpus		
T. microcarpum	86	-
Herrania		
H. mariae	65	29.0

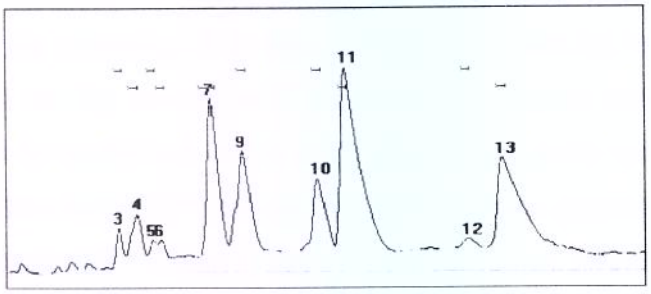
Melting point

Fats from *Theobroma speciosum* and *T. sylvestre* presented the highest melting points (Table 3) and both could be interesting for application in mixtures with other fats with lower melting points, such as *T. grandiflorum, T. obovatum* and *T. subincanum*. Cocoa butter with low melting point could be mixed to make it better for use in tropical areas. *Theobroma bicolor* fat has an interesting melting point, near body temperature, with potential application in food. Fats from *Herrania* sp. showed a low melting point and could be used in plastic products, such as margarine.

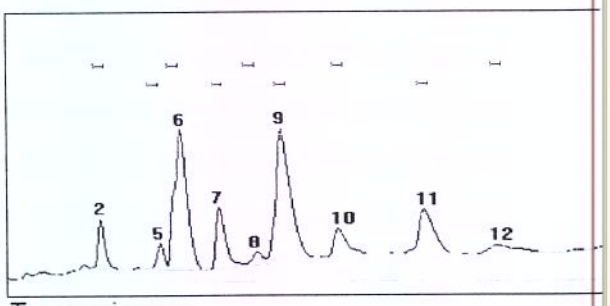
Triacylglycerol composition

Triacylglycerols were determined by liquid chromatography in triplicate (Table 4 and Fig. 1). Results were compared with theoretical results obtained with the TRIGLIC software[24], based in 1,3-random/2-random fatty acids distribution. The major triglycerides found in seeds of *Theobroma* species differed considerably from cocoa butter (Table 4). POS, SOS, and POP represent more than 75% of the triacylglycerols of cacao, and the chain length, degree of insaturation, and fatty acid positioning in the glycerol backbone, determine the melting profile of a specific cocoa butter[26]. SOS seems to be strongly correlated with rapid-nucleating seed crystals during cocoa butter

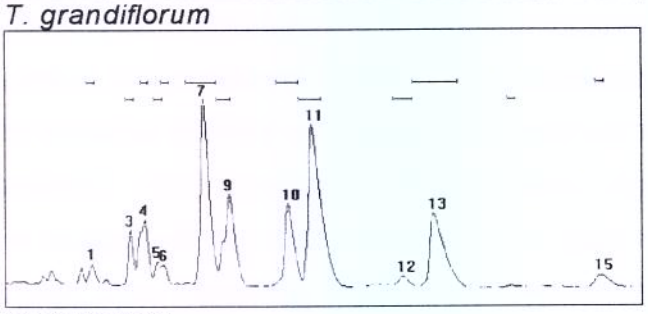
crystallization, and with final hardness[26]. A triacylglyceride composition more similar to *T. cacao* (POS 42.3%; SOS 26.4%; POP 20.8%) was found in fats of *T. sylvestre* and *T. speciosum*, but showed lower SOS when compared to cocoa. *Theobroma bicolor* had lower levels of POS and POP but higher SOS levels and SOA (4%). A mixture of fats from *T. sylvestre* or *T. speciosum,* presenting similar POS and higher POP level with *T. bicolor* (higher SOS) would have a similar composition to cocoa butter. *Theobroma subincanum, T. grandiflorum* and *T. obovatum* had similar triacylglycerol composition. All species from Glossopetalum section presented a similar SOS level to cocoa butter, but lower levels of POS and POP, which cause important changes in thermal behavior of the fats. The triacylglycerides composition, theoretically calculated, from *Theobroma microcarpum* and *Herrania* sp. had a distinct composition, without the typical major cocoa butter triacylglycerides, with significantly higher levels of linoleic acid, and long chain fatty acids (20:0 for *Herrania* and 22:0 for *T. microcarpum*) (Table 2), directly affecting triacylglyceride composition (Table 4). Experimental results of *Herrania* and *T. microcarpum* obtained by HPLC were impossible to identify due to the great quantity of triacylglyceride determined and absence of specific standars for each peak. In this way data showed in Table 4 were obtained only theoretically as a function of their fatty acid composition, using TRIGLIC[24] software. A distinct triacylglycerol and fatty acid composition was evident for fats from *Theobroma* species of sections Telmatocarpus and Glossopetalum.



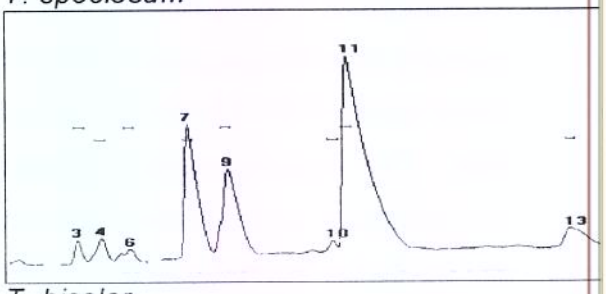
T. grandiflorum



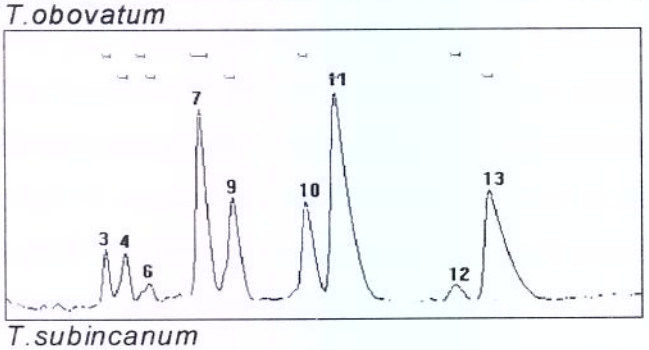
T. speciosum



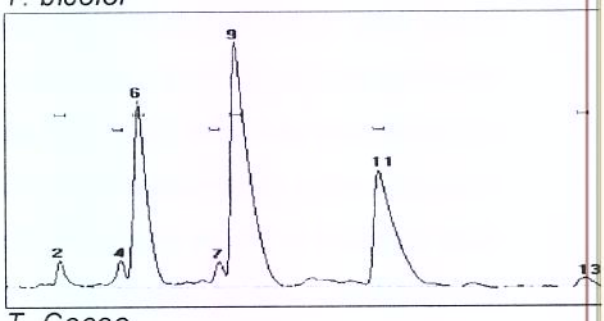
T.obovatum



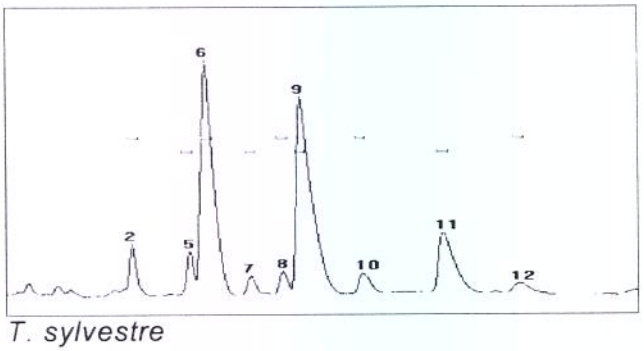
T. bicolor



T.subincanum



T. Cacao



T. sylvestre

Figure 1. Chomatograms of *Theobroma* fats by HPLC

(1 PLiO; 2 PLiP; 3 OOO; 4 POO; 5 PLiS; 6 POP; 7 SOO; 8 SLiS; 9 POS; 10 OOA; 11 SOS; 12 PSS; 13 SOA; 14 SSS; 15 OAA).

Table 4. Triacylglycerol composition (g/100g) of *Theobroma* and *Herrania* fats from seeds by HPLC or theoretical calculated by TRIGLIC.

Section Species	PLiP	OOO	POO	PLiS	POP	SOO	SLiS	POS	OOA	SOS	SOA
Theobroma											
T. cacao	2.1 (0.2)	nd	1.5 (0.8)	nd	20.8 (2.6)	0.9 (1.1)	0.8 (1.3)	42.3 (1.6)	0.4 (1.2)	26.4 (3.5)	2.0 (0.2)
Oreanthes											
T. sylvestre	5.7 (1.3)	nd	nd	3.6 (1.1)	33.0 (4.1)	2.4 (0.5)	2.2 (0.9)	33.8 (1.3)	3.3 (0.6)	11.6 (1.9)	nd
T. speciosum	7.0 (1.6)	nd	nd	5.1 (2.0)	28.1 (1.8)	9.3 (0.6)	2.5 (0.5)	26.2 (2.9)	5.5 (0.4)	9.2 (1.2)	1.1 (0.1)
Rhytidocarpus											
T. bicolor	nd	1.9 (0.3)	2.6 0.4)	nd	1.4 (0.5)	17.9 (0.8)	nd	16.5 (0.8)	1.0 (0.3)	52.2 (1.9)	4.4 (0.5)
Glossopetalum											
T. obovatum	nd	3.0 (0.3)	5.2 (2.7)	2.1 (1.2)	2.0 (1.0)	18.1 (1.5)	2.6 (0.8)	11.7 (0.7)	8.8 (0.6)	27.0 (1.8)	15.0 (1.7)
T. grandiflorum	0.6 (0.4)	2.0 (0.5)	4.3 (0.5)	1.1 (0.1)	1.1 (0.2)	16.1 (1.7)	1.8 (0.5)	12.0 (1.2)	7.8 (0.7)	31.4 (1.2)	18.1 (2.6)
T. subincanum	nd	4.8 (2.0)	5.1 (1.4)	0.6 (0.5)	1.1 (0.4)	21.0 (3.5)	nd	10.0 (1.7)	11.4 (2.5)	27.4 (3.9)	14.5 (4.1)
Telmatocarpus											
T. microcarpum[y]		2.0	3.5	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0		
Herrania											
H. mariae[y]		-	1.0	5.5	5.5	2.5	13.5	4.0	4.0	5.0	7.5

Values reported as means of triplicate analysis with standard deviation between parentheses.
nd: not detected
[y] theoretically calculated based on fatty acid composition by TRIGLIC software[24]

Solid fat content by NMR

Fat melting behavior of the eight *Theobroma* species was analyzed by Nuclear Magnetic Resonance. Fat hardness was expressed as percent of solid fat content (SFC) at a given temperature (Table 5). Fat tempering should be specific for polymorphic fats, maintaining them for 40 hours at 26ºC before measurements. The value of percent solid fat up to 25°C represents the hardness of a specific fat, while values between 25 and 33°C demonstrate the potential region for flavor release during fat melting. Solid fat content above 35°C indicates the waxiness of the fat. Small changes in solid fat content

between 15 and 25°C, such as observed for *T. cacao* (cocoa butter) indicates a plastic behavior of fat. Differences in SFC between 25 and 35°C indicate larger heat tolerance, an important trait for tropical products[3]. Fat from *T. sylvestre* had a similar melting behavior to cocoa butter up to 15°C, decreasing percent solid fat afterwards, but with the largest SFC above 35°C. On the other hand, fat from *T. bicolor* had lower SFC than *T. cacao* at temperatures below 25°C and presented higher percentage solid fat from 30 to 35°C. These two species had higher levels of saturated fatty acids and monounsaturated symmetrical triacylglycerols. *Theobroma sylvestre* and *T. bicolor* fats may be waxy due to the high solid fat content above 35°C. All the samples, except for cocoa butter, should have little heat resistance because of the rapid decrease in SFC between 25 and 35°C. An important attribute of cocoa butter is the rapid decrease in percent solid fat content above 25°C, which was not observed for any other fat from the other *Theobroma* species. These differences arise from the distinct fatty acid and triacylglycerol composition.

T. microcapum showed a low solid fat content at all the temperatures, showing a plastic behavior. The samples from species of the Glossopetalum section (*T. subincanum*; *T, obovatum*; *T. grandiflorum*;) had similar fat melting profile. Some of these samples, plus *H. mariae* exhibited a large percent of liquid fat present at 10°C, probably due to the large amounts of unsaturated triacylglycerol that hamper the total crystallization at this temperature. Fats from species of the Glossopetalum section have more unsaturated fatty acids than cocoa butter, and are susceptible to oxidation. Carpenter et al[14] detected only γ and δ tocols in *Theobroma* fats, with the total level of tocols ($\alpha + \beta + \gamma + \delta$) described was between 86 and 290 $\mu g\ g^{-1}$ of fat. This amount of tocols is not enough to naturally protect the fat against oxidation, which would need to be protected by antioxidants for use in food products.

Table 5. Solid fat content (SFC) of *Theobroma* fats by NRM

Temperature / species	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
cacao	81.17	78.61	72.01	62.78	28.73	0.44	0.21	0.19
sylvestre	81.71	71.43	39.27	21.24	14.70	8.26	2.90	0.21
bicolor	58.81	53.45	47.74	42.52	30.00	7.28	0.00	0.00
obovatum	43.30	38.35	31.06	22.59	6.93	0.00	0.00	0.00
grandiflorum	49.20	44.20	37.54	29.72	13.63	0.08	0.00	0.00
subicanum	44.89	39.46	34.15	27.80	12.70	0.25	0.00	0.00
***Herrania* sp.**	47.21	42.23	29.12	20.35	6.10	0.27	0.00	0.00

CONCLUSION

Fats from *T. speciosum, T. sylvestre* and *T. bicolor* are potential cocoa butter alternatives, alone or applied in mixtures, while *T. microcarpum* might be an excellent source of behenic acid. Fats from section Glossopetalum are softer than cocoa butter, but have an interesting melting point, below body temperature, and satisfactory melting curve for use in foods, such as bread, cake, ice-cream or chocolate fillings.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to FAPESP for financial support; CEPLAC and EMBRAPA for supplying *Theobroma* and *Herrania* samples; CNPq for fellowship to A.F.

REFERENCES

1. HARWOOD JL, Recent advances in the biosynthesis of plant fatty acids. *Bioch. et Biophys. Acta* **56**: 1301 (1996)
2. DIMICK PS, Principles of cocoa butter crystallization. *The Manufacturing Confectioner* **71** (5): 109-114 (1991).
3. LEISSNER R, HOGENBIRK G, NILSSON J, PETERSSON B, ALANDER J, HELMBRING G, STENMYR C, LINGHEDE M and GUNNERDAL J, *Cocoa Butter Alternatives*, Ed by Karlshamns, Oils and Fats Academy. Sweden (1991).
4. SHUKLA VKS and KRAGBALLE K, Exotic butters as cosmetic lipids. *INFORM,* **9** (5): 512-516 (1998).
5. SENGUPTA A and ROY SK, Triglyceride composition of *Maduca butyraceae* seed fat. *JAOCS,* **55** (8): 621-624 (1978).
6. MOHARRAM YG and MOUSTAFA AM, Utilisation of mango seed kernel (*Mangifera indica)* as a source of oil. *Food Chemistry*, **8** (2): 269-276 (1982).
7. SZPIZ RR, JABLONKA FH and PEREIRA DA, Mango seed fat. I. Physicochemical properties and fatty acid composition. P. 150-151 *Proceedings International meeting on fats and oils technology*. Ed by UNICAMP. Campinas, São Paulo, Brazil (1991).
8. CUATRECASAS J, *Cocoa and its Allies. A Taxonomic Revision of the Genus Theobroma*; Contribution National Herbarium U.S. National Museum 35; Washington, DC, Part 6, pp 1-1235. (1964).
9. DUCKE A, As espécies brasileiras do gênero *Theobroma. Bol. Tec. do Inst. Agron. do Norte*, **28**:1-89 (1953).
10. MARTINI MH, LENCI CG, SANTOS LZF, TAVARES DQ and FIGUEIRA A. Caracterização estrutural de seis espécies do gênero *Theobroma* e uma espécie do gênero *Herrania* para estudo da filogenia. Livro de Resumos **2** (5.180), XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza 2000.
11. SOTELO A and ALVAREZ RG, Chemical Composition of Wild *Theobroma* Species and their Comparison to the Cacao Bean. *J Agric Food Chem, **39*** (11): 1940-1943 (1991).

12. SOTELO A, LUCAS B, GARZA L and GIRAL F, Characteristics and Fatty Acid Content of the Fat of Seeds of Nine Wild Mexican Plants. *J Agric Food Chem*, **38** (7): 1503-1505 (1990).

13. HAMMERSTONE JF, ROMANCZYK LJ and AITKEN WM, Purine Alkaloid Distribution Within *Herrania* and *Theobroma*. *Phytochemistry*, **35** (5): 1237-1240 (1994).

14. CARPENTER DR, HAMMERSTONE JF, ROMANCZYK LJ and AITKEN WM, Lipid Composition of *Herrania* and *Theobroma* Seeds. *J Am Oil Chem Soc* **71** (8): 845-851 (1994).

15. da SILVA WG, Gordura de Cupuaçú. Sucedâneo de Manteiga de Cacau, *PhD Thesis*. Universidade de São Paulo, SP, Brazil (1988).

16. VENTURIERI GA, RONCHI-TELES B, FERRAZ IDK, LOURDE M and HAMADA N, *Cupuaçú: A Espécie, Sua Cultura, Usos e Processamento*. Belem, Clube do Cupu (1993).

17. BERBERT PRF, Determinação do teor, ácidos graxos e características físicas das gorduras das sementes do *Theobroma grandiflora, I.* e do *Theobroma bicolor, L.* e comparação com a gordura do *Theobroma cacao, L. Revista Theobroma*, **11** (2): 91-98 (1981).

18. CABRAL VELHO C, WHIPKEY A, JANICK J, Cupuassu: A new beverage crop for Brazil, in *Advances in new crops*, Ed by Janick J and Simon JE, Timber Press, Portland, OR. pp 372-375 (1990).

19. AOCS – Official Methods and Recommended Practices of the American Oils Chem Society. 3 ed. Champaign. **1/2** (1993).

20. HARTMAN L and LAGO R, Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters From Lipids. *Lab. Pract.* **22** (8): 475-476 (1973).

21. FACIOLI NL and GONÇALVES LAG, Modificação por Via Enzimática da Composição Triglicerídica do Óleo de Piquí (*Cariocar brasiliense* Camb.) *Química Nova*, **21** (1): 16-19 (1998).

22. DEFFENSE E, Fractionation of palm oil. *J Amer Oil Chem Soc*, **62** (2): 376-385 (1985).

23. CHAISIERI S, ARRUDA DH, DIMICK PS and ENRIQUEZ GA, Thermal Characteristics and Composition of Fats From *Theobroma* Species. *Turrialba,* **39** (4): 468-472 (1989).

24. FERRARI RA, Estudo Comparativo da Composição Lipídica do Milho Híbrido Nutrimaiz com as Cultivares Genitoras, *Master Thesis* Universidade Estadual de Campinas, SP, Brazil (1992).

25. COOPER C, Reduced calorie cocoa butter substitutes. *U.S. Patent* EPO 571 218 A2, (1998).

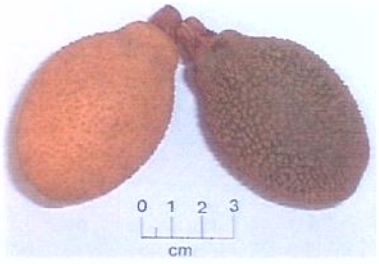
26. CHAISIERI S and DIMICK PS, Dynamic crystallization of cocoa butter. 1. Characterization of simple lipids in rapid- and slow-nucleating cocoa butters and their seed crystals. *J Amer Oil Chem Soc*, **72:** 1491-1496 (1995).

Anexo 1. Fotografias obtidas dos frutos de *Theobroma* estudados.

Fonte: Martini *et al.*, 2000.

T. bicolor

T. cacao



T. obovatum

T. grandiflorum

T. subincanum

T. speciosum

T. sylvestre

T. microcarpum

Herrania

CAPÍTULO 3.

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS DO GÊNERO THEOBROMA

Gilabert-Escrivá, M.V.; Gonçalves, L.A.G.; Grimaldi, R.

Artigo pronto para enviar para publicação completa na revista **Grasas y Aceites**, do Instituto de la Grasa, Sevilla. Baseado no trabalho apresentado no III CIBIA em março de 2001 (Valencia, Espanha).

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS DO GÊNERO THEOBROMA

RESUMO

O objetivo da pesquisa foi determinar o comportamento térmico, de gorduras extraidas de sementes de frutos de *Theobroma,* através de DSC. As gorduras estudadas foram obtidas das seguintes espécies: *T. grandiflorum*, *T. obovatum, T.subincanum,T. speciosum, T. sylvestre, T.microcarpum, T. bicolor* and *H. mariae.* As curvas de cristalização e as tendências de fusão foram obtidas por DSC 7. As temperaturas de fusão e as curvas de teor de sólidos foram calculadas usando estes dados. Durante a cristalização, a maioria das amostras apresentaram comportamento muito semelhante, mostrando somente um pico, porém, as gorduras de *T. sylvestre* e *T. speciosum* apresentaram dois picos principais. O comportamento de fusão foi muito complexo, com dois ou mais picos durante o aquecimento, devido à fusão das formas mais instáveis e a recristalização em outras mais estáveis. A manteiga de cacau teve um comportamento diferente, mostrando a curva com somente um pico. As gorduras estudadas parecem ser fontes de gorduras naturais e orgânicas, as quais poderiam ser usadas em todo tipo de produtos alimentícios (bolos, sorvetes, CBS, gorduras orgânicas) tanto isoladamente como em misturas.

Palavras chave: *Theobroma*, DSC, cristalização, curvas de fusão, gorduras orgânicas.

ABSTRACT

The objective of this research was to determine the thermal behavior of fats extracted from beans of *Theobroma* fruits by DSC. Studied fats were obtained from these species: *T. grandiflorum*, *T. obovatum, T.subincanum,T. speciosum, T. sylvestre, T.microcarpum, T. bicolor* and *H. mariae.* Crystallization curves and melting trends were obtained in DSC 7. Melting temperatures and solid fat content curves were calculated using these data. During crystallization, most samples had very similar behavior, showing only one peak. However, fats from *T. sylvestre* and *T.speciosum* presented two main peaks. Melting behavior was very complex with two or more peaks during heating, due to melting of unstable forms and crystallization in more stable ones. Cocoa butter had a different behavior, with only one peak in the curve. The fats studied seem to be a good source of natural and organic fats to use in all types of food products (cakes, ice creams, CBS, organic fats) either alone or as mixtures.

Key words: *Theobroma*, DSC, crystallization, melting curves, organic fats.

1. INTRODUÇÃO

O gênero *Theobroma* é considerado importante porque entre seus membros se encontra o cacau *(T. cacao)*, alimento muito conhecido pelo seu elevado valor nutritivo e energético e, sobretudo, pelo excelente sabor. Segundo CUATRECASAS (1964), este gênero de origem neotropical, possui seis seções às quais pertencem as espécies estudadas. Seu habitat natural compreende toda a bacia amazônica coberta pela floresta (VENTURIERI, 1993). As 22 espécies do gênero *Theobroma* estão restritas à América Tropical sendo que destas, 9 são encontradas na Amazônia brasileira: *T. cacao, T. camargoanum, T. bicolor, T. grandiflorum, T. microcarpum, T. obovatum, T. speciosum, T. subincanum, T. sylvestre.* Todas produzem frutos comestíveis e pelo menos das cinco primeiras pode-se fazer chocolate (VENTURIERI, 1993).

As propriedades físicas de maior interesse da manteiga de cacau e das gorduras em geral são os fenômenos de cristalização e de fusão, que acompanham o conteúdo de gordura sólida e o comportamento polimórfico. Grande parte desta informação pode ser obtida usando uma técnica que mede a mudança de energia ocorrida durante o resfriamento ou aquecimento de uma amostra com relação a uma referência. Esta técnica é a calorimetria diferencial de varredura (DSC, ou "Differencial Scanning Calorimetry"). CEBULA & SMITH (1992) mostraram a sensibilidade e reprodutibilidade com que os dados fornecidos pelo DSC podem ser usados para classificar os diferentes tipos de gorduras. Através destes dados são calculadas as curvas de teor de sólidos, assim como o ponto de fusão. As transformações cristalinas que acontecem em uma gordura dependem de como elas constituem o retículo cristalino para conseguir formar redes de cristais estáveis. Nas gorduras totalmente hidrogenadas e nos triacilglicerídeos puros o encaixe é fácil e há cristalização na forma β. Porém nas gorduras mais complexas outros tipos de cristalização são formados. As formas polimórficas possuem propriedades diferentes entre si, que são responsáveis por diferenças na aparência ou textura da gordura, além de exercerem grande influência durante o processamento (ERIKSON, 1995).

A manteiga de cacau é uma manteiga única que constitui aproximadamente 50-55% dos *nibs* de cacau secos. Apesar das suas propriedades únicas de sabor e

derretimento na elaboração de alguns produtos, a manteiga de cacau apresenta algumas limitações de uso que são superadas com a utilização de gorduras especiais em misturas com ela ou em sua total substituição (SOON, 1991).

O objetivo do trabalho foi determinar o comportamento térmico das gorduras extraidas de sementes de frutos de *Theobromas* usando a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), para poder compará-lo com o da manteiga de cacau.

Durante a cristalização o comportamento térmico é mais simples, porém na fusão o comportamento das gorduras é muito mais complexo em geral, refletido pela presença de vários picos explicados pela fusão das formas mais instáveis e a recristalização em outras mais estáveis em quase todas as amostras.

2.- MATERIAL e MÉTODOS

2.1.- MATERIAL

As gorduras estudadas correspondem às seguintes espécies: *T. grandiflorum*, *T. obovatum, T.subincanum,T. speciosum, T. sylvestre, T.microcarpum, T. bicolor* e *H. mariae.* As sementes destas espécies foram fornecidas pelo "Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Oriental" (CPATU-EMBRAPA, Belém. PA, Brasil) e pela CEPLAC (Marituba, PA, Brasil). A gordura foi extraida em soxhlet com éter de petróleo durante 8h.

2.2.- MÉTODOS: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O comportamento térmico, teor de sólidos e ponto de fusão foram analisados pelo método AOCS Cj 1-94 (1997) complementado por CEBULA & SMITH (1992).

Utilizou-se o DSC 7 da Perkin Elmer (previamente calibrado com Índio) para se obter as curvas de cristalização e de fusão das gorduras estudadas e compará-las à curva apresentada pela manteiga de cacau. As amostras (aproximadamente 10mg) foram fundidas e introduzidas em cápsulas de aluminio. A temperatura permaneceu a 80°C por 5 min e depois as gorduras foram resfriadas a 10°C/min até –40°C, temperatura à qual permaneceram durante 30 min. Depois foram aquecidas (5°C/min) com o objetivo de estudar seu comportamento de fusão até 80°C. Todas as curvas

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

obtidas no DSC (três repetições para cada amostra), foram analisadas com ajuda do programa Pyris Manager (Perkin Elmer), em função dos seguintes parâmetros:

- posição do pico máximo na escala de temperaturas (°C),
- altura do pico máximo na escala de energia (W/g),
- área do pico integrada como energia (J/g) e
- pico de temperatura "onset" (°C).

3.- RESULTADOS

3.1.- CRISTALIZAÇÃO

Os resultados podem ser observados na Tabela 1 e na Figura 1 (a,b,c).

Tabela 1. Parâmetros de cristalização de gorduras de *Theobromas* obtidos por DSC (valores médios e desvio padrão).

Espécie	**T pico °C**	**T onset °C**	**Área J/g**	**Altura W/g**
CACAO	14,87±0,35	19,7±0,66	-73,50±4,51	-1,54±0,1
BICOLOR	16,86±1,93	19,19±1,51	-73,69±7,12	-1,44±0,26
SUBINCANUM	18,30±1,17	19,83±1,49	-65,58±10,26	-1,15±0,13
GRANDIFLORUM	19,10±1,86	21,14±1,20	-74,21±5,42	-1,11±0,16
OBOVATUM	17,84±1,86	20,19±1,63	-67,73±3,99	-1,20±0,24
SYLVESTRE	12,74±1,21	15,41±0,88	-75,24±7,29	-1,46±0,08
*SPECIOSUM***	28,09/11,03	13,94/31,25	-76,15±3,32	-1,05±0,04
*MICROCARPUM**	15,80	18,20	-59,15	-0,51
HERRANIA	19,31±1,64	21,23±1,86	-76,31±5,15	-1,47±0,21

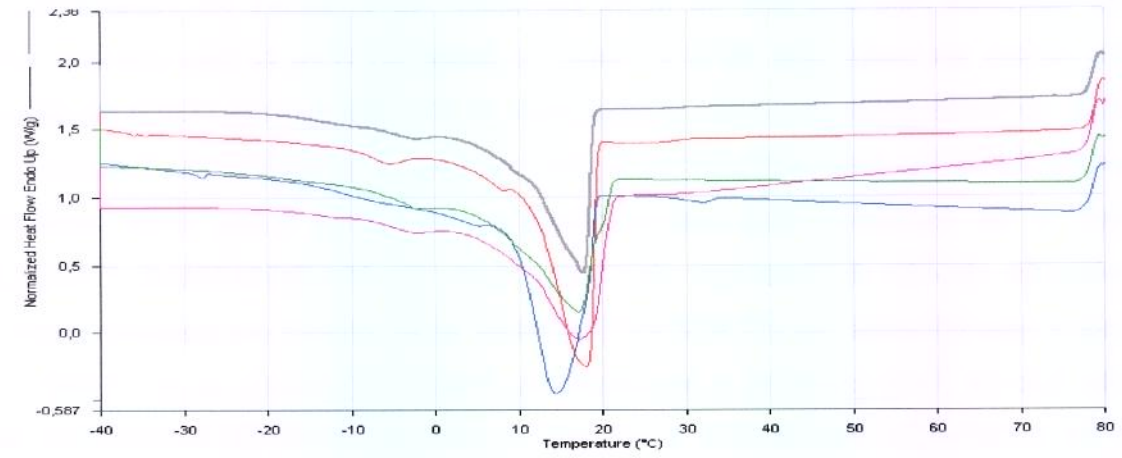
*Valores obtidos de uma única medida. ** Valores máximos e mínimos de temperatura

Todas as gorduras analisadas apresentaram gráficos de cristalização com um único pico, com exceção do *T. speciosum,* que mostrou dois picos similares, a 28 e a 11°C e do *T. sylvestre,* que também apresentou dois picos de cristalização diferentes, ainda que o primeiro, aproximadamente a 21-22°C tenha sido de menor magnitude com relação ao primeiro. Este fato poderia ser devido a sua composição triglicerídica

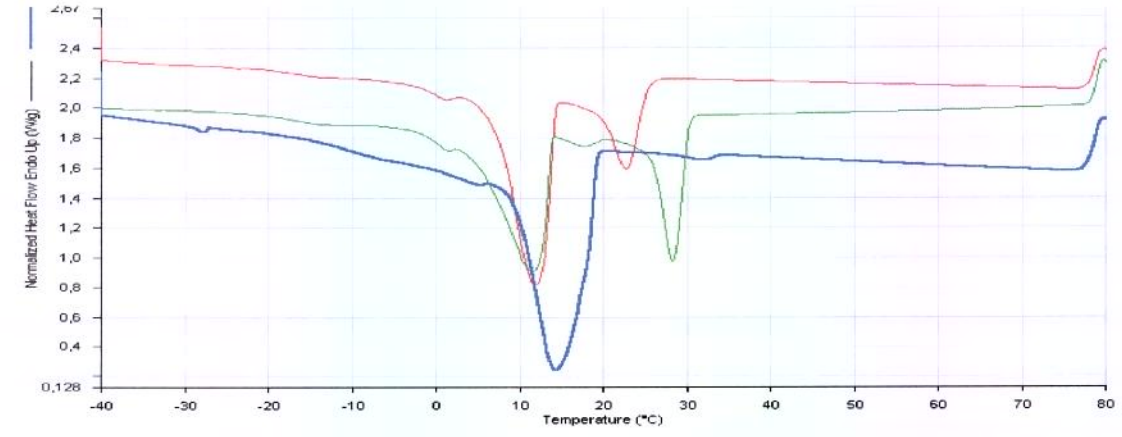
particular causada pelo alto teor de ácido palmítico. No *T. cacao* foi observado um pequeno ombro ao redor dos 30°C e outro ao redor de 5°C, o que indicaria uma separação de fases entre pequenas quantidades de triacilglicerídeos (TAG) de alto ou baixo ponto de fusão. Nas gorduras de *T. subincanum*, *T. grandiflorum*, *T. bicolor*, *T. obovatum* e de *Herrania*, este ombro repete-se de forma muito mais evidente, provavelmente devido à presença de maior teor de triacilglicerídeos (TAG) di-insaturados quantificados por GILABERT-ESCRIVÁ *et al.* (2002) em trabalho anterior, pois este tipo de TAG cristaliza a temperaturas menores (LOISEL *et al.*, 1998). Os valores de composição triglicerídica e em ácidos graxos podem ser observados nas Tabelas 2 e 3. Também existem alguns tri-insaturados, responsáveis pelo aparecimento de ombros inclusive a temperaturas abaixo de 0°C.

O *T. microcarpum* cristaliza-se de forma contínua desde 18°C até –40°C devido à grande variedade de TAG presentes, denotando problemas para criar a rede cristalina por causa dos diferentes tamanhos e configurações geométricas dos TAG. O pico de cristalização foi muito mais largo e menos intenso, o que implica em uma velocidade de cristalização bastante lenta.

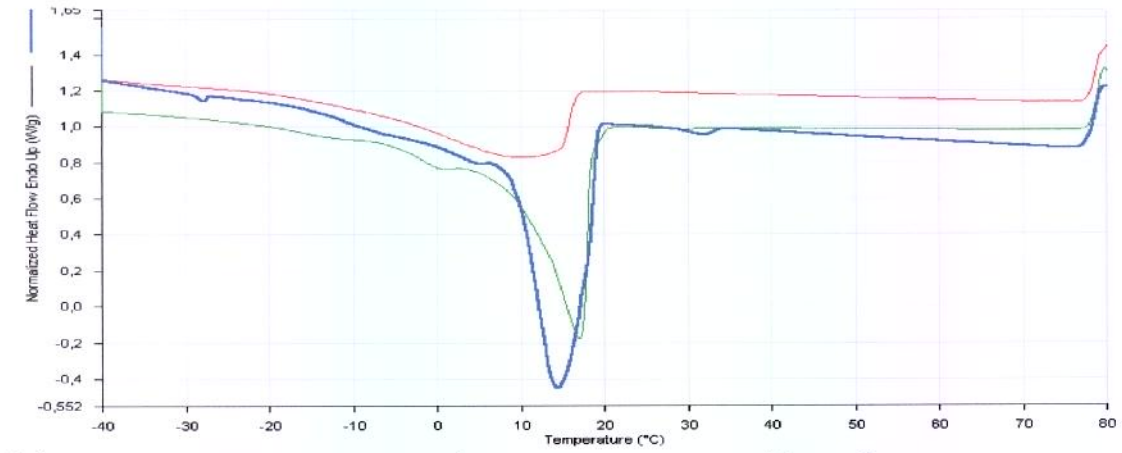
Posteriormente estas amostras foram mantidas a -40° C durante 30 minutos, favorecendo a transição das formas cristalinas instáveis para outras mais estáveis, e foi estudado o comportamento de fusão.



(a) *subincanum* *bicolor* *cacao* *grandiflorum* *obovatum*



(b) *cacao* *sylvestre* *speciosum*



(c) *cacao* *microcarpum* *Herrania* sp.

Figura 1. Curvas de cristalização de gorduras de *Theobromas*

Tabela 2 . Composição triglicerídica das gorduras de *Theobroma*.

TAG Amostra	PLiP	OOO	POO	PLiS	POP	SOO	SLiS	POS	OOA	SOS	SOA
CACAO	2,1	-	**1,5**	-	**20,9**	**0,9**	0,8	**42,3**	0,4	**26,4**	2,0
	(0,2)		**(0,8)**		**(2,6)**	**(1,1)**	(1,3)	**(1,6)**	(1,2)	**(3,5)**	(0,2)
BICOLOR	-	1,9	**2,6**	-	**1,4**	**17,9**	-	**16,5**	1,0	**52,2**	4,4
		(0,3)	**(0,4)**		**(0,5)**	**(0,8)**		**(0,8)**	(0,3)	**(1,9)**	(0,5)
SUBINC.	-	4,8	**5,5**	0,6	**1,1**	**21,02**	-	**10,0**	11,4	**27,4**	14,5
		(2,0)	**(1,4)**	(0,5)	**(0,4)**	**(3,5)**		**(1,7)**	(2,5)	**(3,9)**	(4,1)
GRAND.	0,6	2,0	**4,3**	1,1	**1,1**	**16,1**	1,8	**12,0**	7,8	**31,4**	18,1
	(0,4)	(0,5)	**(0.5)**	(0,1)	**(0,2)**	**(1,7)**	(0,5)	**(1,2)**	(0,7)	**(1,2)**	(2,6)
OBOV.	-	3,0	**5,3**	2,1	**2,0**	**18,1**	2,6	**11,7**	8,8	**27,0**	15,0
		(0,3)	**(2,7)**	(1,2)	**(1,0)**	**(1,5)**	(0,8)	**(0,7)**	(0,6)	**(1,8)**	(1,7)
SYLVES.	5,7	-	**-**	3,6	**33,0**	**2,4**	2,2	**33,8**	3,3	**11,6**	-
	(1,3)			(1,1)	**(4,1)**	**(0,5)**	(0,9)	**(1,3)**	(0,6)	**(1,9)**	
SPECIOS.	7,0	-	**-**	5,1	**28,1**	**9,3**	2,5	**26,2**	5,5	**9,2**	1,1
	(1,6)			(2,0)	**(1,8)**	**(0,6)**	(0,5)	**(2,9)**	(0,4)	**(1,2)**	(0,1)
*MICROC,**		2	**3,5**	2	**2**	**2**	-	**2**	2	**-**	-
*HERRANIA**		-	**1**	5,5	**5,5**	**2,5**	13,5	**4**	4	**5**	7,5

Fonte:GILABERT-ESCRIVA *et al.*, (2002). Todos os valores são média de três determinações.
*Dados obtidos com o programa informático TRIGLIC (PLONIS citado por FERRARI, 1992).

3.2.- FUSÃO

Após as cristalizações as amostras foram aquecidas até 80°C à velocidade de 5°C/min. Durante a fusão o comportamento das gorduras mostrou-se muito mais complexo, já que pode ser observada a fusão das formas mais instáveis e a recristalização em outras mais estáveis em quase todas as amostras. No caso do cacau, a única amostra que apresenta apenas um pico, também podem ser apreciados alguns ombros muito pequenos que indicam a sobreposição destes dois tipos de transições (LOISEL *et al.*, 1998). Esta fusão característica da manteiga de cacau pode ser explicada pela sua composição triglicerídica, pois é mais simples e uniforme que a composição das outras gorduras, criando uma rede cristalina especial. Este fato corrobora a sensação de fusão rápida e de frescor na boca sentida ao degustar chocolate e sua estabilidade a temperatura ambiente.

Os resultados podem ser observados na Figura 2. Existe evidência de que o comportamento de fusão de todas as gorduras estudadas difere do apresentado pela manteiga de cacau, em termos de formato da curva, porém os valores de temperatura do pico principal estão bastante próximos para algumas das gorduras estudadas (apêndice 2). A manteiga de cacau cristalizou provavelmente nas formas III e IV (instáveis). A temperatura "onset" que define o início do fenômeno de fusão é de 19°C e, segundo DAVIS & DIMICK (1986) citados por CHAISERI & DIMICK (1987), os polimorfos III e IV apresentam pontos de fusão de 22,4°C e 26,4°C, respectivamente. As gorduras de *T. bicolor, T. subincanum, T. grandiflorum e* de *T. obovatum,* cristalizaram em várias formas cristalinas. O pico I (entre 17 e 19°C), representa a existência de cristais α instáveis (polimorfo II), com ponto de fusão de 17,3°C. O pico II poderia representar a fusão do polimorfo IV e no caso do bicolor pode se tratar inclusive do polimorfo V, pois embora os valores de fusão estejam mais perto dos valores do polimorfo VI, segundo WILLE & LUTTON (1966) a transição do polimorfo V ao VI somente ocorre no estado sólido, podendo levar até quatro meses para uma completa transformação (p.f. 33,8°C).

Segundo GRIMALDI *et al.* (1998), a porção da curva abaixo da linha de base corresponde a um efeito exotérmico, ou seja à recristalização de uma parcela da gordura seguida de sua fusão junto da fração mais sólida da gordura.

A gordura do *T. sylvestre* teve uma fusão, representada na Figura 2, caracterizada por dois picos principais, a 20,8°C (polimorfo III) e a 41,6°C. O pico I mostra duas transições, a segunda muito perto de 30°C, que poderia significar a existência de cristais em estado IV junto aos da forma III.

O comportamento do *T. microcarpum,* com um pico a 21,8°C, indica que a gordura cristalizou majoritariamente em forma III, e portanto, instável.

Tabela 3. Médias da composição em ácidos graxos em % molar das amostras estudadas pertencentes ao gênero *Theobroma*

	Ácidos graxos					
Espécies	**C16:0**	**C18:0**	**C18:1**	**C18:2**	**C20:0**	**C22:0**
Cacao	30,2	33,9	31,4	2,4	0,9	-
Bicolor	8,7	47,6	40,8	1,1	1,6	0,2
Subicanum	6,4	32,1	47,0	2,8	9,8	1,3
Grandiflorum	8,5	34,2	42,3	3,6	9,8	1,3
Obovatum	8,7	32,1	42,2	5,6	9,6	1,3
Sylvestre	40,5	24,4	27,9	5,8	0,7	0,1
Speciosum	46,9	20,2	23,3	7,2	1,3	0,2
Microcarpum*	13,7	6,7	27,6	30,5	6,6	11,0
Herrania	8,8	24,8	16,7	28,7	18,8	1,1

Fonte:GILABERT-ESCRIVA et alii (*2002*).

O *T. speciosum*, rico em POP, apresenta um comportamento muito complicado, já que quatro transições cristalinas claras foram detectadas(8, 20, 30 e 48°C). Há evidência de que aconteceu uma separação de fases entre triacilglicerídios diferentes, causado pelo comportamento de cristalização diferente das outras gorduras.

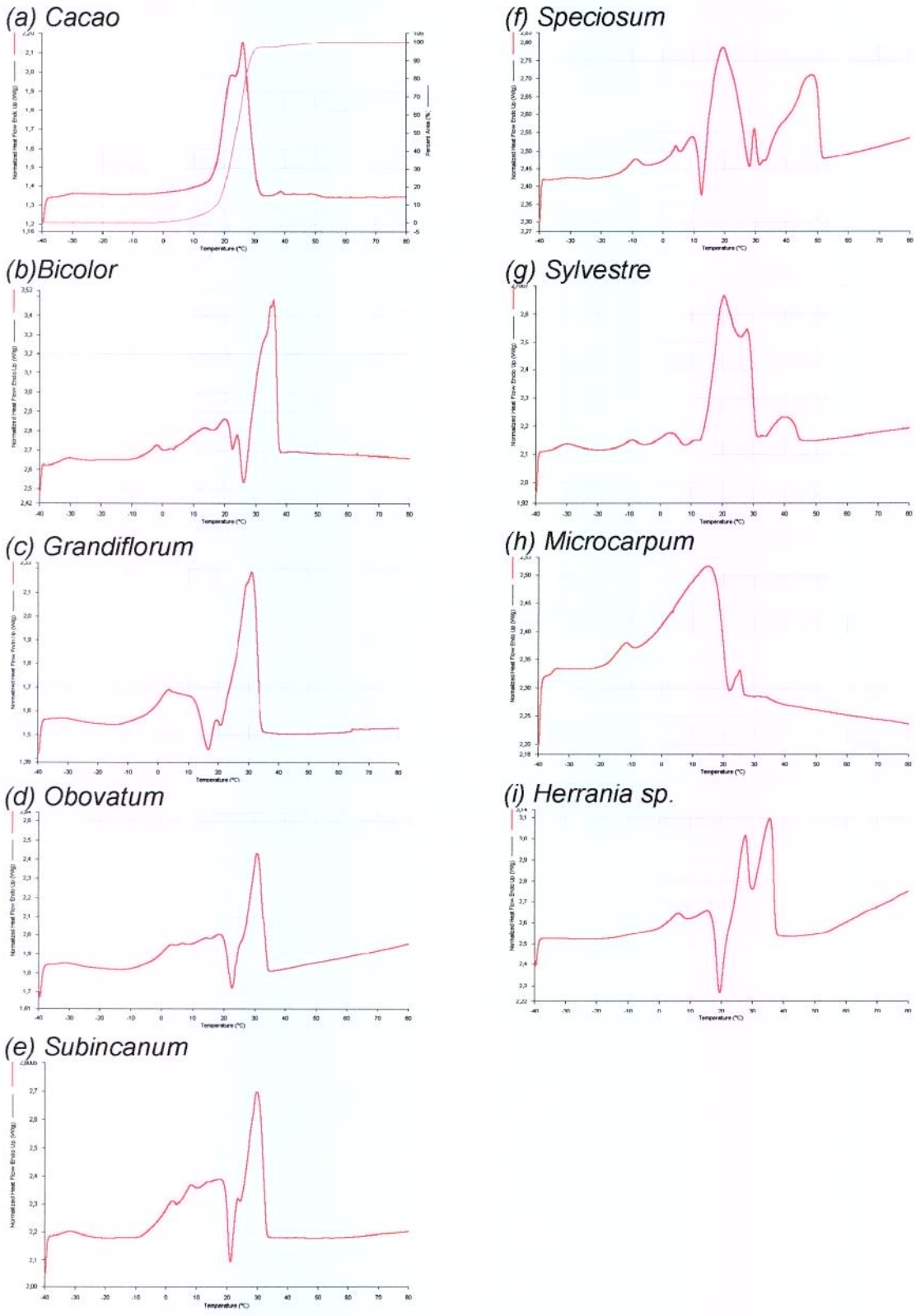


Figura 2. Curvas de fusão de gorduras de *Theobromas*.

3.3.- CURVA DE SÓLIDOS por DSC

O conteúdo de gordura sólida é fundamental na especificação dos óleos e gorduras destinados à produção de gorduras especiais. Os "shortenings" ou gorduras especiais são considerados produtos plásticos quando o teor de sólidos varia pouco dentro de uma ampla faixa de temperatura. Esta propriedade plástica é desejável para alguns produtos que são usados em condições variáveis de temperatura e que requerem uma estrutura cristalina a temperaturas altas, por exemplo na formulação de margarina (WOERFEL, 1995).

O perfil de sólidos influi muito na espalhabilidade, na exsudação do óleo, e sobretudo na aparência e nas propriedades organolépticas do produto final elaborado com as gorduras especiais. Algumas das características mais importantes de uma gordura podem ser observadas no perfil de sólidos. Assim, a facilidade de espalhamento à temperatura de refrigeração detecta-se entre 4-10°C, sendo que, quanto menor o teor de sólidos nesta temperatura, melhor a espalhabilidade do produto. Na faixa de temperatura entre 20-22° pode-se observar a estabilidade do produto e a resistência à exsudação do óleo à temperatura ambiente; neste caso, o teor de sólidos deve ser maior que 10%. A dureza da gordura é dada pelo teor de sólidos a 25°C no caso de chocolate (LEISSNER *et al.*, 1991). As amostras indicadas para frituras normalmente contam com teores menores de sólidos nesta temperatura. As propriedades organolépticas e de fusão na boca são caracterizadas pelo teor de sólidos na faixa de 35-37°C. Se a amostra não estiver completamente derretida nesta temperatura, esta deixa uma sensação de *cerosidade* no céu da boca (NOOR LIDA & MOHD ALI, 1998).

Em função dos resultados obtidos na curva de fusão, calcularam-se as áreas parciais que determinaram a quantidade de gordura líquida às temperaturas de: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45°C. Com estes valores representaram-se as curvas de teor de gordura sólida presente, que podem ser observadas na Figura 3.

O ponto de fusão das amostras também foi calculado considerando a amostra fundida quando 95% da gordura encontrava-se líquida. Quando o ponto de fusão de uma gordura é calculado pelo método do capilar aberto (AOCS Cc 3-25), o valor

tomado como ponto de fusão se corresponde com um teor de gordura sólida de 5% (NOOR LIDA & MOHD ALI,1998).

As amostras de manteiga de cacau mostraram ser muito macias com um ponto de fusão médio de 30,57±0,95 (Apêndice 1). Este fato pode ser devido à presença de impurezas na amostra e inclusive à época da safra. As amostras de *T. subicanum, T. grandiflorum e* de *T. obovatum,* apresentaram ponto de fusão levemente superior ao das amostras de cacau (entre 31° e 33°C). Este valor é menor que o da manteiga de cacau reportado normalmente na bibliografia, porém deve ser considerada a presença de impurezas nas amostras estudadas. Portanto este grupo de amostras poderia ser selecionado para produtos baseados em cacau, por exemplo recheios de bombons, que precisam ser dissolvidos na boca antes ou junto com o chocolate para dar uma sensação leve e refrescante (LIPP & ANKLAM, 1998).

Existe uma amostra mais macia que qualquer manteiga de cacau, o *T. microcarpum.* Esta espécie mostrou-se muito diferente do *T. cacao* nas análises prévias, portanto era de se esperar esta diferença.

Existem duas espécies *T. bicolor e Herrania sp.* com ponto de fusão interessante em torno de 36°C, para possíveis misturas com produtos à base de cacau, especialmente o *T. bicolor,* devido à semelhança de composição.

As gorduras de cupuaçu (*T. grandiflorum) e* de *T. bicolor* em comparação com a manteiga de cacau, ainda que possuam um ponto de fusão semelhante e superior (respectivamente) à manteiga de cacau, possuem menor teor de sólidos a baixas temperaturas. Estas gorduras apresentam-se um pouco mais pastosas à temperatura ambiente que a manteiga cacau, devido ao maior teor de ácidos graxos insaturados, o que influencia na sua composição triglicerídica. A gordura do *T. bicolor* derrete rapidamente à temperatura do corpo, e poderia ser considerado seu uso em gorduras para aplicação em produtos que sejam distribuídos em regiões tropicais, pois o seu teor de sólidos é alto (55,71%) a 30°C. A gordura de cupuaçu tem comportamento similar às de *T. obovatum e T. subincanum.* A 25°C todas são mais duras que a manteiga de cacau pois possuem maior teor de sólidos. Nesta temperatura o cacau já apresenta uma queda brusca no teor de sólidos e este grupo citado não apresentou queda tão

pronunciada. Este fato aporta a idéia de que são mais resistentes ao calor do que a manteiga de cacau, pois a 30°C o cupuaçu ainda possui 30% de sólidos.

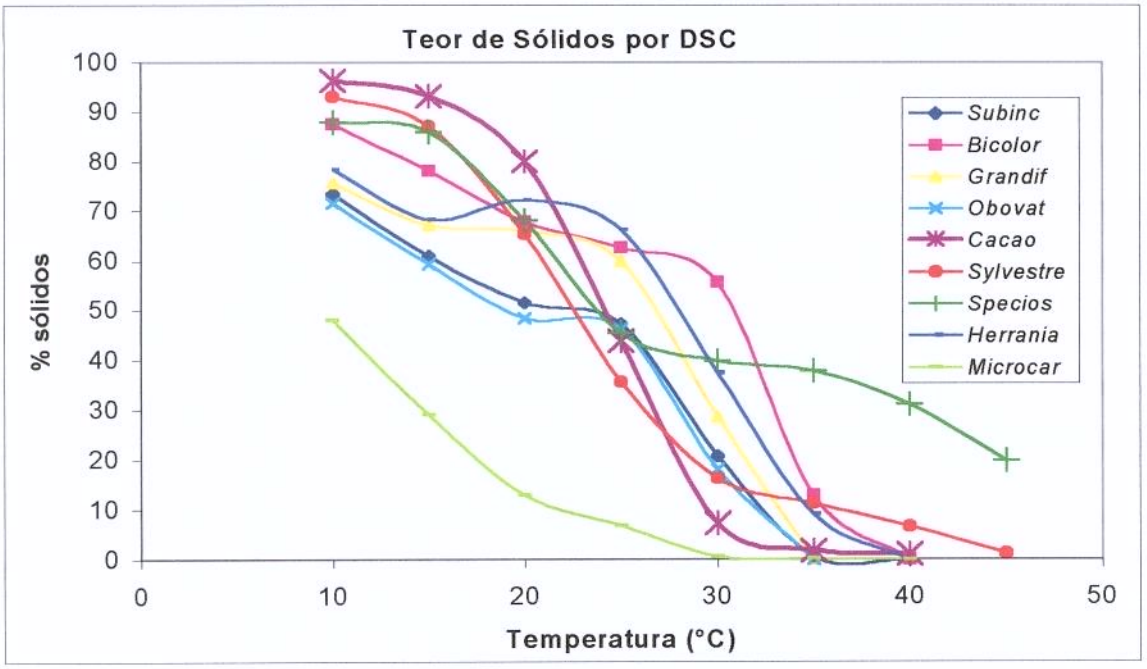


Figura 3. Porcentagem de sólidos medida por DSC

A gordura de *T. speciosum* é uma gordura plástica, pois a mudança no teor de sólidos é pequena em uma ampla faixa de temperaturas. Ela é levemente mais macia do que a manteiga de cacau em temperaturas inferiores a 25°C, porém apresenta alto ponto de fusão. Seria de interesse considerá-la como melhoradora de uma manteiga de cacau de baixo ponto de fusão ou de outro tipo de gordura com problemas de resistência ao calor.

O *T. sylvestre* fornece uma gordura que se comporta de forma similar à manteiga de cacau, se bem que o seu ponto de fusão é maior, o que provocaria uma sensação de *cerosidade* residual na boca. Seria muito interessante considerar sua aplicação em misturas com manteiga de cacau com problemas de armazenagem e distribuição devido ao baixo ponto de fusão.

A curva de sólidos de *Herrania* mostra uma gordura resistente ao calor e com ponto de fusão semelhante ao da manteiga de cacau, se bem que mais macia.

4.- CONCLUSÕES

Todas as gorduras analisadas forneceram gráficos de cristalização com um único pico, com exceção do *T. speciosum e* do *T. sylvestre* que apresentaram dois picos distintos.

Na fusão o comportamento das gorduras é muito mais complexo já que pode ser observada a fusão das formas mais instáveis e a recristalização em outras mais estáveis em quase todas as amostras.

O cacau foi a única amostra que apresentou somente um pico de fusão, porém podem ser apreciados alguns ombros muito pequenos que indicam a sobreposição destes dois tipos de transições.

A gordura de cupuaçu (*T. grandiflorum)* tem um comportamento similar às de *T.obovatum e T. subincanum* na temaperatura de 25°C. Todas são mais duras que a manteiga de cacau estudada pois possuem maior teor de sólidos a 25°C.

As manteigas de cupuaçu *e* de *T. bicolor,* em comparação com a manteiga de cacau, possuem um ponto de fusão semelhante e superior respectivamente à manteiga de cacau e possuem um maior teor de sólidos a 25°C.

A gordura de *T. speciosum* é uma gordura plástica, mais macia do que a manteiga de cacau em temperaturas inferiores a 25°C, porém tem um alto ponto de fusão. A gordura de *T. sylvestre* também possui alto ponto de fusão e ambas poderiam provocar sensação de *cerosidade* residual na boca.

A gordura de *microcarpum* seria descartada para uso em chocolates e derivados por ser muito líquida bem como a de *Herrania* devido ao seu alto teor de ácidos graxos insaturados (principalmente o ácido linoléico).

Agradecimentos

À FAPESP, pela bolsa de doutorado. Ao CPATU-EMBRAPA, Belém, PA, Brasil pela colheita e envio dos frutos de cupuaçu.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOCS – **Official Methods and recommended practices of the American Oils Chemist Society**. 4 ed. Champaign. v . 1-2. 1997.
2. CEBULA, D.J. and SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats: Part II - Effects of blends and minor components. **JAOCS,** Champaign, v.69, n.10, p.992-998. Oct 1992.
3. CHAISERI, S. and DIMICK, P.S. Cocoa butter – Its composition and properties**. The manufacturing Confectioner,** Glen Rock, v.67, n.9, p 115-122, Sept 1987.
4. CUATRECASAS, J. **Cocoa and its Allies. A Taxonomic Revision of the Genus Theobroma;** Contribution National Herbarium U.S. National Museum 35; Washington, DC, Part 6, pp 1-1235. (1964).
5. ERIKSON, M.D. Interesterification. In ERIKSON, D.R**. Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995, chap. 16, p. 277-296.
6. FERRARI, R.A. **Estudo Comparativo da Composição Lipídica do Milho Híbrido Nutrimaiz com as Cultivares Genitoras**, Campinas, 1992. Dissertaçao Mestrado. FEA – UNICAMP.
7. GILABERT-ESCRIVÁ, M.V.; GONÇALVES, L.A.G.; SILVA, C.R.S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behavior of fats from seeds of brazilian amazonian *theobroma* species. **Journal of Science of Food and Agriculture** (2002).Disponível em: http://www.wiley.co.uk/sci
8. LEISSNER, R.; HOGENBIRK, G.; NILSSON, J.; PETERSSON, B.; ALANDER, J.; HELMBRING, G.; STENMYR, C.; LINGHEDE, M.; GUNNERDAL, J**. Cocoa Butter Alternatives**. Sweden: Ed. Karlshamns, Oils and Fats Academy. 1991. 133p.
9. LIPP, M. and ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry,** Great Britain, v.62, n.1, p.73-97. Jan 1998.
10. LOISEL, C.; KELLER, G.; LECQ, G.; BOURGAUX, C.; OLLIVON, M. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **JAOCS**, Champaign, v.75, n.4, p.425-439. 1998.

11. NOOR LIDA, H.M.D.; MD.ALI, R. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **JAOCS**, Champaign v.75, n.11, p1625-31, Nov 1998.
12. SOON, W. **Malaysia.** Selangor, Malasia. 1991. 522 pp.
13. VENTURIERI, G.A.; RONCHI-TELES, B.; FERRAZ, I.D.K.; LOURDE, M. and HAMADA, N. **Cupuaçu: A espécie, sua cultura, usos e processamento.** 1993. Belem, Clube do Cupu, vii+108pp.
14. WILLE, R.L.; LUTTON, E.S. Polymorphism of cocoa butter. **JAOCS**, Chicago v.43, n.8, p.491-496, Aug. 1966.
15. WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. Grasas y Aceites, Sevilla, v. 46, n. 6, p. 357-365, jun 1995.

APÊNDICE 1

Teor de sólidos e ponto de fusão (5% de sólidos) calculado por DSC das gorduras de *Theobromas* estudadas.

Amostra	Temperatura (°C)								Ponto de fusão (°C)
	10	**15**	**20**	**25**	**30**	**35**	**40**	**45**	
cacao	96,36	93,22	80,11	43,81	7,25	1,73	1		30,57
bicolor	87,59	78,17	67,92	62,55	55,71	12,76	0,03		35,76
subincanum	73,53	60,9	51,6	47,12	20,78	0,6	0		32,00
grandiflorum	75,72	67,2	66,09	59,81	28,51	0,03			32,56
obovatum	71,63	59,38	48,41	46,21	18,03	0			31,41
sylvestre	93,11	87,21	65,43	35,66	16,29	11,08	6,64	1,25	41,25
speciosum	87,98	86,01	68,17	45,34	39,81	37,82	31,02	19,85	49,43
herrania	78,39	68,33	72,24	66,22	37,47	9,03	0		35,15
microcarpum	48,05	29,05	12,86	6,85	0,62	0,16	0		25,67

APÊNDICE 2

Parâmetros de fusão das amostras estudadas obtidos por DSC

CACAO	T pico I °C	T onset °C	Área J/g	Altura W/g	T pico II °C	T onset °C	Área J/g	Altura W/g
1	26,166	19,329	91,614	0,8032				
2	26,100	18,623	84,376	90,048				
3	25,266	19,370	90,048	0,8607				
Média	**25,84±0,5**	**19,11±0,42**	**88,68±3,81**	**0,78±0,1**				
BICOLOR								
1	20,100	10,489	39,403	0,2081	35,683	26,435	59,009	0,7688
2	19,916	11,33	34,059	0,1816	35,75	27,416	57,208	0,7940
3	-0,984	-6,167	14,380	0.1207	33.35	22.846	79.579	0.7404
Média					**34.93±1.37**	**25.57±2.41**	**65.26±12.4**	**0.77±00.3**
SUBICANUM	**T pico I °C**	**T onset °C**	**Área J/g**	**Altura W/g**	**T pico II °C**	**T onset °C**	**Área J/g**	**Altura W/g**
1	17,766	-0,873	44,392	0,205	29,683	22,1	36,639	0,5154
2	14,933	-3,156	35,912	0,1718	31,766	25,132	60,259	0,7400
3	13,500	-4,297	44,080	0,2147	28,916	19,399	42,958	0,4865
Média	**15,40±2,17**	**2,78±1,74**	**41,46±4,81**	**0,20±0,02**	**30,12±1,47**	**22,21±2,87**	**46,62±12,2**	**0,58±0,14**
GRANDIFLORUM								
1	18,683	9,493	36,243	0,1735	31,35	26,184	45,414	0,7164
2	2,750	-5,131	26,785	0,1369	30,25	23,918	61,316	0,7435
3	3,600	-5,077	30,5533	0,1657	30,933	23,086	60,753	0,6801
Média					**30,85±0,55**	**24,40±1,6**	**55,83±7,37**	**0,71±0,03**
OBOVATUM								
1	18,683	-4,759	44,003	0,2015	30,933	25,678	41,003	0,6262
2	18,083	-4,625	45,826	0,2208	30,083	24,480	47,745	0,8188
3	17,850	-4,437	40,796	0,1790	31,183	25,277	45,495	0,7361
4	5,766	-4,778	44,577	0,2042	28,600	21,704	32,931	0,4642
Média		**-4,65±0,16**	**43,8±2,14**	**0,2±0,02**	**30,2±1,17**	**24,28±1,79**	**41,79±6,5**	**0,66±0,15**

Apêndice 2, Continuação

SYLVESTRE								
1	21,016	13,940	94,397	0,6698	42,433	33,016	13,250	0,1217
2	21,016	17,220	79,614	0,6690	43,100	33,613	11,963	0,1109
3	20,433	14,550	77,457	0,5284	39,183	33,597	8,446	0,0927
Média	**20,82±0,34**	**15,24±1,74**	**83,82±9,22**	**0,62±0,008**	**41,57±2,1**	**33,41±0,34**	**11,22±2,49**	**0,11±0,01**
MICROCARPUM								
1	14,850	-17,431	66,257	0,2159	25,933	21,827	8,584	0,1668
HERRANIA								
1	15,100	4,778	-34,316	0,2053	33,360	29,327	42,37	0,3373
2	5,683	-0,491	21,868	0,118	35,183	30,238	64,786	0,6279
3	15,516	-0,080	25,939	0,1361	35,600	30,142	61,141	0,5616
Média					**34,7±1,19**	**29,9±0,5**	**56,1±12,03**	**0,51±0,15**

SPECIOSUM	T pico I °C	T onset °C	Área J/g	Altura W/g	T pico II °C	T onset °C	Área J/g	Altura W/g	T pico III °C	T onset °C	Área J/g	Altura W/g	T pico IV °C	T onset °C	Área J/g	Altura W/g
1	10,933	4,293	9,601	0,0685	20,183	13,738	40,481	0,4459	30,766	29,675	1,254	0,0962	48,933	34,766	31,299	0,2536
2	4,350	-1,719	8,900	0,058	21,433	14,591	42,102	0,4605	29,682	28,304	3,099	0,1419	48,183	38,841	41,258	0,3173
3	9,433	0,425	14,275	0,0956	19,516	13,516	36,058	0,3366	29,683	28,451	1,909	0,1033	48,183	37,456	30,516	0,2341
Média					**20,38±0,97**	**13,95±0,57**	**39,55±3,13**	**0,414±0,07**	**30,04±0,63**	**28,81±0,75**	**2,09±0,94**	**0,114±0,025**	**48,43±0,43**	**37,02±2,07**	**34,36±5,99**	**0,27±0,04**

CAPÍTULO 4

ESTUDO CALORIMÉTRICO POR DSC DE MISTURAS DE GORDURAS DE *THEOBROMAS*: PARÂMETROS TÉRMICOS E COMPATIBILIDADE COM A MANTEIGA DE CACAU.

Gilabert-Escrivá, M.V.; Gonçalves, L.A.G. ; Cavaletti M., R.N. e Grimaldi, R.

Artigo em fase de conclusão para enviar para publicação na revista **Grasas y Aceites**, do Instituto de la Grasa, Sevilla. Baseado no trabalho apresentado no III CIBIA em março de 2001 (Valencia, Espanha).

ESTUDO CALORIMÉTRICO POR DSC DE MISTURAS DE GORDURAS DE *THEOBROMAS*: PARÂMETROS TÉRMICOS E COMPATIBILIDADE COM A MANTEIGA DE CACAU.

RESUMO

Gorduras de quatro espécies do gênero *Theobroma*, foram selecionadas para realizar misturas com o objetivo de encontrar alguma gordura alternativa à manteiga de cacau. Duas gorduras com baixo ponto de fusão (*T. bicolor* e *T. grandiflorum*) foram escolhidas por ter maior disponibilidade como componentes majoritários e foram misturadas com duas gorduras de elevado ponto de fusão (*T. sylvestre* e *T. speciosum*) cuja composição em TAG complementaria as outras. Paralelamente foram realizadas misturas de manteiga de cacau com gordura de *T. bicolor* e de cupuaçu, pois estas duas espécies têm grande potencial produtivo, e neste sentido é de interesse conhecer sua compatibilidade com a manteiga de cacau. As sementes foram fornecidas pelo CPTAU-EMBRAPA (Belém, PA, Brasil) e CEPLAC (Marituba, PA, Brasil). Misturas nas proporções 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10 foram estudadas por DSC. A manteiga de cacau foi misturada com *T. bicolor* e *T. grandiflorum* (cupuaçu) nas proporções 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80. Usando as curvas de fusão foram obtidos as curvas de sólidos e os pontos de fusão das misturas. Em geral todas as curvas de fusão foram diferentes da manteiga de cacau (mais de um pico). Somente algumas misturas de bicolor/sylvestre apresentaram um pico, porém bastante irregular e com temperatura de fusão menor (cristalização mais instável). Foram analisados os parâmetros: dureza, resistência ao calor e fusão na boca. Em geral estas misturas não são adequadas para o uso como substitutos de manteiga de cacau em chocolate, porém podem ser de interesse em produtos derivados do chocolate Com relação às misturas de cacau e *T. bicolor* ou cupuaçu, a compatibilidade foi clara em todas elas. As misturas com mais de 40% de gordura de cupuaçu ou *T. bicolor*, mostraram-se como melhoradores da manteiga de cacau (CBI) pois, à temperaturas maiores que 25°C, apresentaram aumento no teor de sólidos , e portanto melhores características de resistência ao calor.

Palavras chave: *Theobroma,*DSC, misturas, SFC.

ABSTRACT

Four of *Theobroma* species fats were selected with the aim of producing mixtures that could be used as cocoa butter alternative (CBA). Two fats with low melting points were chosen as major compounds, due to their availability: *T. bicolor* and *T. grandiflorum* (cupuassu). Mixtures were made with two fats of high melting points: *T. sylvestre* and *T. speciosum*. These two groups have complementary triacylglycerol compositions in order to produce a CBA. With the same objective, mixtures of cocoa butter with *T. bicolor* and cupuassu fats were done. Due to their wide potential like commercial crops it is very important to know about their compatibility with cocoa butter. Seeds were supplied by CPTAU-EMBRAPA (Belém, PA) and CEPLAC (Marituba, PA). Proportions of 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 and 90/10 were studied by DSC. Solid fat content curves (SFC) and melting points of the mixtures were obtained using melting curves. Mixtures of cocoa butter with *T. bicolor* and cupuassu fats in the follow proportions 80/20, 60/40, 40/60 and 20/80 were analyzed. Most thermograms were different from cocoa butter thermogram, which has only one peak. Only some mixtures of *T. bicolor* / *T. sylvestre* showed one peak, but very irregular, showing more unstable crystallization patterns. Parameters analyzed were: hardness, heat resistance, waxiness and main melting. In general, they cannot be used directly as CBEs, but could be used in chocolate derivates. Mixtures between cocoa butter and *T. bicolor* or cupuassu were compatible. Mixtures with more than 40% of cupuassu or *T. bicolor*, showed like cocoa butter improvers (CBI) because, above 25°C, promoted an increase in the solid fat content. Consequently these mixtures have more heat resistance.

Key words: *Theobroma,* DSC, fat mixtures, SFC.

1.- INTRODUÇÃO

O gênero *Theobroma* pertence à família Sterculiaceae juntamente com os gêneros *Herrania, Guazuma e Cola.* É constituído basicamente de espécies arbustivas, com altura variando de 5 a 15m, podendo algumas delas alcançar até 20m. As espécies são, em geral, umbrófilas, vivendo no estrato inferior da mata e portanto, florescendo pouco. As espécies estudadas são ricas em amido, proteína e óleo e apresentam de 1 a 3% de teobromina. A cafeína está presente em algumas espécies. O seu habitat natural envolve toda a bacia amazônica coberta pela floresta. Todas as espécies do gênero são encontradas no hemisfério ocidental, entre as latitudes 18° N e 15° S, que se estende do México até o limite sul da floresta amazônica. Segundo VENTURIERI (1993) as 22 espécies do gênero *Theobroma* estão restritas à América Tropical sendo que destas, 9 são encontradas na Amazônia brasileira: *T. cacao, T. camargoanum, T. bicolor, T. grandiflorum, T. microcarpum, T. obovatum, T. speciosum, T. subincanum, T. sylvestre.* Todas produzem frutos comestíveis e pelo menos das cinco primeiras pode-se fazer chocolate.

A importância econômica do cacau é traduzida pelo consumo de chocolate, um alimento de alto valor nutritivo, sob as mais variadas formas, e pela utilização da manteiga na indústria de cosméticos. À semelhança das outras espécies, possui uma polpa muito apreciada e o mel do cacau é usado na fabricação de vinho, vinagre, licores e geléia de boa qualidade (MONTEIRO, s.d.).

A manteiga de cacau é uma gordura ideal que contribui às propriedades sensoriais e de textura, tornando o chocolate e seus derivados produtos bastante desejáveis, porém com problemas em climas quentes devido ao derretimento dos produtos (YELLA REDDY & PRABHAKAR, 1994).

A manteiga de cacau é uma manteiga única, mas apesar das suas propriedades únicas de sabor e derretimento na elaboração de alguns produtos, apresenta, algumas limitações de uso como efeitos indesejáveis nas suas propriedades físicas causados pela variação de temperatura (SHUKLA, 1998), necessidade de temperagem na fabricação de chocolate, tolerância limitada à gordura do leite assim como seu alto

custo que inviabiliza sua utilização em muitos produtos alimentícios e faz com que seja substituída por outras gorduras de preço menor, modificadas por cristalização fracionada, interesterificação assim como por hidrogenação (CHONG *et al.*, 1992). As gorduras especiais podem ser produzidas em função da consistência desejada para o produto final. Já a manteiga de cacau tem aplicações limitadas para corte e extrusão , devido à sua consistência. Estas limitações podem ser superadas com a utilização de gorduras especiais, em misturas com a manteiga de cacau ou em sua total substituição.

O cacaui ou *Theobroma speciosum* é um fruto globoso-elipsóideo, com 10cm de comprimento e casca levemente aveludada, amarela no fruto maduro. Tem cerca de 20 sementes, com polpa esbranquiçada quase sem cheiro (CAVALCANTE, 1991). Segundo DUKE (1953) a área geográfica desta espécie é a mais vasta de todos os Theobromas, abrangendo a Hiléia e estendendo-se daí para o nordeste até a parte sul da América Central. No Maranhão vai além da flora puramente hileiana; foi observada no norte de Goiás (médio Araguaia). Cresce de preferência na mata de terra firme não inundável, sendo bastante dispersa mas não freqüente, e pouco cultivada. As pessoas se deliciam com o cacaui, simplesmente sorvendo a polpa das sementes ou preparando o refresco. LE-COINTE (1947) em CAVALCANTE (1991), informa que as sementes dão excelente chocolate. Os frutos estão maduros entre fevereiro e abril, e algumas vezes são encontrados nas feiras. (CAVALCANTE, 1991). O teor de gordura dos cotilédones é de 25,8% segundo CARPENTER *et al.* (1994).

O cacau azul ou *Theobroma sylvestre*, dada a cor azulada do fruto quando maduro, não apresenta nenhum valor comercial ou uso especial. Sua distribuição natural se dá ao longo do Amazonas e afluentes (MONTEIRO, s.d.)

O *Theobroma bicolor* ou cacau do Peru produz um fruto grande (até 30cm por 12 cm de diâmetro) elipsóideo, que pesa até 300g, com sementes numerosas envolvidas por uma polpa amarelada fibroso-sucosa, com odor incomum (CAVALCANTE, 1991). Trata-se de uma espécie americana, não se podendo apontar com segurança sua região de origem, pelo fato de ser largamente cultivado desde o México até a

Amazônia. Em Iquitos (Perú), é uma das fruteiras mais comuns nos quintais. As sementes contêm, uma vez descascadas, ao redor de 35% de gordura (CARPENTER *et al.*, 1994; BERBERT, 1976; CHAISERI *et al.*, 1989). Depois do cacau é a fruta mais amplamente cultivada, porém, em pequenas quantidades. Em Brasil essa fruta é geralmente desprezada, mas apreciada pelas populações dos altos rios, que preparam refresco da polpa e consomem as sementes após assadas. Na fronteira Brasil-Colômbia é comum nas feiras. Encontram-se frutos em Belém nos meses de janeiro a abril (MONTEIRO, s.d.).

O cupuaçu ou *Theobroma grandiflorum* é uma das frutas amazônicas mais importantes, cultivada em toda a parte oriental da Hiléia Amazônica, no estado do Pará, Tocantins e norte do Maranhão, de onde o Pará vem recebendo algumas remessas de frutos para suprir a demanda sempre crescente. (CAVALCANTE, 1991; VENTURIERI *et al.*, 1988; VILLACHICA, 1996, citado por VASCONCELOS, 1999). Em resumo, o cupuaçu pode ser encontrado em quase toda América tropical e úmida.

Trata-se de um fruto de forma elipsóidea, com as extremidades obtusas ou arredondadas, variando de 12-25cm de comprimento e 10-12cm de diâmetro, pesando até 1500g. Possui de 20 a 50 sementes e cada semente está envolvida por copiosa polpa branco-amarelada, de sabor acidulado e cheiro característico, agradável. (VENTURIERI, 1988; CAVALCANTE, 1991). Os frutos pesam em média 1275 g, com 43,4% de casca, 38,5% de polpa, 17,19% de semente e 2,85% de placenta (VENTURIERI, 1993). As sementes contêm 48% de uma gordura branca e aromática prestando-se para fabricação de chocolate. Os cotilêdones contêm mais de 60% de gordura uma vez descascados (CARPENTER *et al.*, 1994; BERBERT, 1976; CHAISERI *et al.*, 1989).

É considerada como uma das culturas amazônicas com maior potencial devido as suas propriedades organolépticas e à diversidade de produtos obtidos a partir do fruto. Na região de cultivo podem ser encontrados vários produtos processados de forma artesanal. VENTURIERI, citado por VASCONCELOS (1999), relatou que a cultura do cupuaçu cresceu em média 75% a cada ano nos últimos dez anos. Este

crescimento aumenta a perspectiva de um melhor aproveitamento tecnológico. Além de ser uma cultura economicamente viável, o cupuaçuzeiro é uma planta com características que favorecem o seu cultivo em áreas já exploradas. Na Amazônia existem cerca de 100.000Km^2 de terras abandonadas, quase sempre tomadas por capoeiras. Estas áreas poderiam ser recuperadas e valorizadas com o plantio de cupuaçuzeiros em trilhas (VENTURIERI, 1993). No início da década de 1980, os agricultores nipo-brasileiros de Tomé-Açu, PA, foram os primeiros a explorar de forma organizada, as vantagens da cultura como atividade econômica (HOMMA, 1996).

Atualmente observa-se uma tendência para a substituição de áreas de ocorrência de culturas de cupuaçu nativas por áreas com cultivos racionais.

O chocolate é feito de *T. cacao*, entretanto já foram realizadas pesquisas com *T. grandiflorum*, que apesar de possuir um sabor levemente diferente do cacau pode ser processado de maneira semelhante (LUCCAS, 2001). Embora possa haver uma competição potencial com os produtos feitos à base de cacau, evidências sugerem fortemente que o mercado total aumentaria (SCHWAN, 1996).

A semelhança com o cacaueiro e seguidos relatos em trabalhos científicos levaram a um aprofundamento nos estudos para o aproveitamento deste material tendo-se em vista não a substituição das amêndoas de cacau na elaboração do chocolate, mas a valorização de uma matéria-prima rica, sob o ponto de vista nutricional, e talvez, a introdução de um produto com características organolépticas próprias na dieta regional (VASCONCELOS, 1999).

As propriedades físicas de maior interesse da manteiga de cacau e das gorduras em geral, são os fenômenos de cristalização e de fusão que acompanham o conteúdo de gordura sólida e o comportamento polimórfico. Grande parte desta informação pode ser obtida usando uma técnica que mede a mudança de energia ocorrida durante o resfriamento ou aquecimento de uma amostra com relação a uma referência. Esta técnica é a calorimetria diferencial de varredura (DSC, ou "differencial scanning calorimetry"). CEBULA & SMITH (1991, 1992) mostram sensibilidade e reprodutibilidade com que os dados fornecidos pelo DSC podem ser usados para

classificar os diferentes tipos de gorduras.

Uma vez estudado o comportamento térmico (DSC) e a composição (ácidos graxos e triacilglicerídios) das gorduras de várias espécies do gênero *Theobroma* (GILABERT-ESCRIVA *et al,* 2002) foram selecionadas quatro espécies para realizar misturas com o objetivo de encontrar algum substituto da manteiga de cacau, assim como estudar suas propriedades para aplicação em alimentação.

2.- MATERIAL E MÉTODOS

2.1.- MATERIAL

Sementes das espécies estudadas foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa Agroforestal da Amazônia Oriental (CPATU-EMBRAPA, Belém. PA) e pela CEPLAC (Marituba, PA). A gordura foi extraída em Soxhlet com éter de petróleo durante 8h.

Misturas nas proporções 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10 (gordura de baixo p.f. / gordura de alto p.f.) foram estudadas por DSC. As gorduras de alto ponto de fusão foram *T. speciosum e T. sylvestre* e as de baixo ponto de fusão *T. bicolor e T. grandiflorum*. A manteiga de cacau foi misturada com *T. bicolor* e *T. grandiflorum* (cupuaçu) nas proporções 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80.

2.2.- MÉTODOS

2.2.1.- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Comportamento térmico, teor de sólidos e ponto de fusão segundo o método AOCS Cj 1-94 (1997). As amostras fundidas (10mg) foram depositadas em panelas de alumínio e submetidas a resfriamento desde 80°C até –40°C à velocidade de 10°C/min. Foram estabilizadas por 30 min a –40°C e posteriormente aquecidas a 5°C/min até 80°C.

Foi usado DSC (previamente calibrado com índio) para obtenção das curvas de cristalização e de fusão das misturas de gorduras estudadas. Todas as curvas fornecidas pelo DSC foram interpretadas com auxílio do *software* Pyris (Perkin Elmer), em função dos seguintes parâmetros:

- posição do pico máximo na escala de temperaturas (°C),
- altura do pico máximo na escala de energia (W/g),
- área do pico integrada como energia (J/g) e
- pico de temperatura "onset" (°C).

3.- RESULTADOS

3.1.- MISTURAS SEM MANTEIGA DE CACAU.

Poderíamos dividir as gorduras usadas em dois grupos em função do ponto de fusão (P.F.): gorduras com baixo P.F. (*T. grandiflorum e T. bicolor*) e gorduras com alto P.F. (*T. sylvestre e T. speciosum*). As duas primeiras têm um comportamento de fusão e cristalização semelhante e foram selecionadas porque são as mais comuns na área. Estas gorduras possuem um ponto de fusão maior que o da manteiga de cacau. A composição em ácidos graxos de *T. grandiflorum e T. bicolor* mostra baixo teor de ácido palmítico e alto de ácido esteárico (CHAISERI et al, 1989; GILABERT-ESCRIVÁ *et al.*, 2002). *T. sylvestre e T. speciosum* têm maior ponto de fusão, menor teor de ácido esteárico e maior de ácido palmítico que o cacau. A mistura entre gorduras destes dois grupos de espécies foi estabelecida em função do seu comportamento de fusão e da sua composição em ácidos graxos, e conseqüentemente de triacilglicerídios (TAG). As misturas foram escolhidas para tentar uma aproximação à composição da manteiga de cacau, assim como das suas propriedades de cristalização e fusão. Realizaram-se misturas nas proporções de 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10 (alto P.F.:baixo P.F.).

Todas as propriedades consideradas a seguir são baseadas no trabalho de LEISSNER *et al.* (1993) e LUCCAS (2001).

3.1.1- Curvas de sólidos

Observando-se os valores de teores de sólidos (Tabela 1) verifica-se que nenhuma das misturas apresentou semelhança absoluta à manteiga de cacau. Embora a manteiga de cacau possua o maior teor de sólidos (SFC) a baixas temperaturas, a 25°C o teor de sólidos diminuiu pronunciadamente. O mesmo aconteceu com as

gorduras de *T. sylvestre* e *T. speciosum*. As gorduras de *T. grandiflorum* e *T. bicolor* mostram-se como mais duras por possuírem um maior SFC a 25°C.

Analisando o SFC às temperaturas de 25 e 30°C pode-se observar que todas as misturas de *T. grandiflorum* x *T. speciosum* e quase todas as de *T. grandiflorum* x *T. sylvestre* apresentaram comportamento eutético, contando com menor teor de sólidos nestas temperaturas do que as gorduras puras, conforme apresentado na Tabela 2.

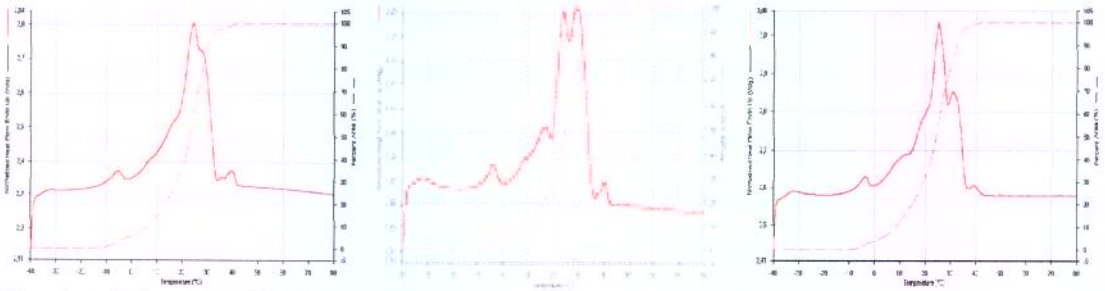
As misturas de *T. bicolor* com *T. speciosum* (Tabela 2) têm alto ponto de fusão e podem provocar sensação de *cerosidade* residual na boca, já que fundem totalmente a mais de 40°C. As misturas de *T. bicolor* (até 70%) com *T. sylvestre* têm um comportamento similar ao da manteiga de cacau, com uma queda pronunciada entre 20 e 30°C, até fusão total a temperatura corporal.

3.1.2.- Comportamento de fusão

O comportamento de algumas misturas foi bem diferente do comportamento das gorduras puras. Todas as gorduras puras analisadas diferem da manteiga de cacau pois fundamentalmente apresentam dois ou mais picos de fusão. Esse comportamento significa que a quantidade de cristais formados é muito variada, havendo presença de muitos cristais instáveis que fundem rápido para recristalizar em formas mais estáveis. Quanto maior o número de triacilglicerídeos (TAG) diferentes presentes na gordura, maior o número de picos e de formas cristalinas instáveis. Da mesma forma, quanto maior o teor de TAG diinsaturados e/ou assimétricos, maior o número de transições cristalinas a baixas temperaturas (CEBULA, 1991). Nas misturas, a maior parte das proporções continuou apresentando mais de um pico, devido à presença de muitos TAG diferentes.

Na Figura 1 podem ser observadas as misturas que apresentaram um comportamento de fusão mais parecido com a manteiga de cacau, considerando-se que acontece uma fusão contínua e não há recristalização entre duas fusões (LOISEL *et al.*, 1996, NASSU, 1994). A composição destas misturas deve determinar esta cristalização majoritária em formas mais estáveis. Destaca-se a mistura de *T. bicolor* : *T. sylvestre* (50:50) que apresenta um pico principal, se bem que um pouco mais largo

do que a manteiga de cacau, implicando em uma fusão mais demorada e que inicia-se a temperaturas menores, demonstrando um comportamento mais plástico. As propriedades de todas as misturas realizadas são mostradas a seguir.



Bicolor:Sylvestre 50:50 *Bicolor:Sylvestre* 60:40 *Bicolor:Sylvestre* 70:30

Figura 1. Curvas de fusão de misturas de *T. bicolor* :*T. sylvestre* em várias proporções.

3.1.3.- Propriedades das misturas

3.1.3.1.- Dureza

Trata-se de uma propriedade muito desejável na manteiga de cacau pois o chocolate tem que se manter duro e quebradiço à temperatura ambiente. A dureza pode ser relacionada ao teor de sólidos a 25°C. Os resultados podem ser obsevados na Tabela 2. Todas as misturas de *T. bicolor,* exceto a 50:50 com *T. sylvestre* e com *T. speciosum* são mais duras do que a manteiga de cacau estudada (média de três amostras). A gordura de *T. sylvestre* é mais macia que a de *T. cacao*. Como pode ser observado na Tabela 2, a gordura de *bicolor* pura é muito mais dura que a de *cacao,* e qualquer mistura diminui este valor. Está claro o efeito eutético produzido pela gordura de *T. grandiflorum* já que as misturas com as outras duas espécies apresentaram valores de SFC a 25 °C menores que os das respectivas gorduras puras.

Tabela 1. Teor de sólidos (%) medidos por DSC em misturas de várias espécies de Theobromas em várias proporções.

Gorduras	Misturas	Temperatura						
		15	20	25	30	35	40	45
Cacao	Pura	93,2	80,1	43,8	7,3	1,7	0,0	0,0
Spec	0/100	86,0	68,2	45,3	39,8	37,8	31,0	19,9
BicXSpec	50/50	74,6	64,4	43,7	26,1	13,0	7,2	0,1
BicXSpec	60/40	75,9	67,1	48,4	26,8	10,6	5,7	0,1
BicXSpec	70/30	76,2	66,6	47,3	19,3	5,3	2,5	0,0
BicXSpec	80/20	82,6	69,4	49,2	22,1	3,0	0,1	0,0
BicXSpec	90/10	81,1	69,4	55,1	45,2	10,3	0,0	0,0
Bic	100/0	78,2	67,9	62,6	55,7	12,8	0,0	0,0
Sylv	0/100	87,2	65,4	35,7	16,3	11,1	6,6	1,3
BicXSylv	50/50	77,2	63,5	37,2	10,6	2,8	0,6	0,0
BicXSylv	60/40	81,3	69,7	47,1	20,3	2,5	0,7	0,0
BicXSylv	70/30	80,1	67,6	45,6	20,2	2,6	0,5	0,0
BicXSylv	80/20	81,2	69,2	50,5	31,4	3,6	0,0	0,0
BicXSylv	90/10	79,2	68,6	54,5	45,8	11,4	0,0	0,0
Bicolor	100/0	78,2	67,9	62,6	55,7	12,8	0,0	0,0
Spec	0/100	86,0	68,2	45,3	39,8	37,8	31,0	19,9
GrXSpec	50/50	62,3	51,4	35,4	19,2	16,3	8,4	0,5
GrXSpec	60/40	69,3	53,6	41,6	15,6	10,7	4,1	0,0
GrXSpec	70/30	72,0	54,2	41,9	14,7	7,9	2,1	0,0
GrXSpec	80/20	70,0	50,6	38,4	10,4	3,2	0,2	0,0
GrXSpec	90/10	68,8	51,2	41,7	17,0	1,1	0,0	0,0
Gr	100/0	67,2	66,1	59,8	28,5	0,0	0,0	0,0
Sylv	0/100	87,2	65,4	35,7	16,3	11,1	6,6	1,3
GrXSylv	50/50	63,8	55,5	30,4	7,34	5,7	0,9	0,0
GrXSylv	60/40	72,3	56,3	38,2	8,8	4,3	1,1	0,0
GrXSylv	70/30	74,2	58,4	45,8	11,0	3,4	0,7	0,0
GrXSylv	80/20	69,4	49,3	36,8	7,6	1,6	0,1	0,0
GrXSylv	90/10	66,8	49,4	40,9	12,7	0,4	0,0	0,0
Gr	100/0	67,2	66,1	59,8	28,5	0,0	0,0	0,0

Tabela 2. Propriedades das misturas de gorduras de *Theobroma* realizadas em várias proporções, medidas no DSC.

		Propriedades medidas no DSC				
Origem da gordura	Mistura (%)	Dureza (%SFC a 25°C)	Resist. ao calor %SFC 25° C- %SFC 30°C	Fusão na boca %SFC 25°C - %SFC 35°C	Residual Ceroso %SFC a >35°C	Ponto de Fusão (5% de SFC)
Cacao	**pura**	43,8	36,55	42,07	1,73	30,57
Spec	0/100	45,3	**5,50**	7,50	37,80	49,43
BicXSpec	50/50	43,7	17,65	30,73	13,01	41,27
BicXSpec	60/40	48,4	21,64	37,84	10,57	40,44
BicXSpec	70/30	47,3	28,04	42,06	5,25	**35,67**
BicXSpec	80/20	49,2	27,13	46,24	**3,00**	34,11
BicXSpec	90/10	55,1	9,91	44,82	10,27	**35,70**
Bic	100/0	**62,6**	6,90	**49,80**	12,80	**35,76**
Sylv	0/100	35,7	19,40	24,60	11,10	41,25
BicXSylv	50/50	37,2	26,54	34,38	**2,79**	31,74
BicXSylv	60/40	47,1	26,83	44,60	**2,48**	33,64
BicXSylv	70/30	45,6	25,46	43,05	**2,58**	33,94
BicXSylv	80/20	50,5	19,16	46,95	3,60	33,05
BicXSylv	90/10	54,5	8,69	43,05	11,44	**35,91**
Bic	100/0	**62,6**	**6,90**	**49,80**	12,80	**35,76**
Spec	0/100	45,3	**5,50**	7,50	37,80	49,43
GrXSpec	50/50	35,4	16,18	19,16	16,26	41,85
GrXSpec	60/40	41,6	25,99	30,85	10,71	39,42
GrXSpec	70/30	41,9	27,18	34,04	7,87	**37,87**
GrXSpec	80/20	38,4	27,97	35,17	3,19	31,41
GrXSpec	90/10	41,7	24,75	40,62	**1,08**	31,83
Gr	100/0	**59,8**	31,30	**59,77**	**0,03**	**32,56**
Sylv	0/100	35,7	**19,40**	24,60	11,10	41,25
GrXSylv	50/50	30,4	23,03	24,76	5,65	35,90
GrXSylv	60/40	38,2	29,35	33,90	4,27	31,47
GrXSylv	70/30	45,8	34,84	42,42	3,39	31,41
GrXSylv	80/20	36,8	29,15	35,17	**1,58**	30,52
GrXSylv	90/10	40,9	28,28	40,58	**0,36**	31,05
Gr	100/0	**59,8**	31,3	**59,8**	**0,0**	32,6

3.1.3.2.- Resistência ao calor

Esta propriedade é extremamente útil em regiões quentes e, sobretudo, em áreas com problemas no transporte e armazenamento. Quanto mais resistente a

gordura, há menos problemas de fusões das formas estáveis e recristalizações indesejáveis. Todas as misturas estudadas apresentaram maior resistência ao calor, representada pela diferença entre o teor de sólidos a 25°C e o valor a 30°C quando comparadas à manteiga de cacao. Quanto menor for este valor, maior será a resistência ao calor da gordura, o que significa que a estrutura cristalina permanece pouco alterada neste intervalo de temperatura. Esta é a faixa normal de temperatura ambiente em países de clima tropical e em países de clima temperado durante a primavera-verão. Sob este ponto de vista, as gorduras de *T. bicolor* e de *T. grandiflorum* poderiam ser usadas como melhoradoras (CBI) da dureza de manteigas de cacau macias (após os testes de compatibilidade correspondentes).

3.1.3.3.- Fusão na boca

Esta propriedade está representada pela diferença entre o teor de sólidos a 25°C e o valor a 35°C. É um dado muito interessante porque implica no comportamento de fusão do alimento ao ser consumido, paralelamente com a liberação do aroma e sabor. Esta fusão, quando rápida, produz uma sensação refrescante na boca muito apreciada no chocolate e derivados. O *T. grandiflorum* tem uma fusão muito rápida na boca, porém todas as suas misturas estudadas apresentaram valores menores que os do *T. cacao.* Observando-se os valores obtidos para a gordura de *T. bicolor* e suas misturas, verifica-se que a maioria ofereceu dados satisfatórios quando comparados ao valor médio obtido para a manteiga de cacau. As misturas de *T. speciosum* em geral apresentaram fusões mais demoradas devido às características próprias desta gordura pura, pois possui um comportamento mais plástico que as outras.

3.1.3.4.- Residual ceroso

O residual ceroso é avaliado como o valor de SFC a temperaturas acima de 35°C. As misturas de *T. bicolor* com *T. speciosum* apresentarão sempre possibilidade de sensação de "cera" no céu da boca pois o SFC após 35°C é ainda muito alto. Analisando-se as misturas de *T. bicolor* com *T. sylvestre,* pode-se concluir que até uma proporção de 80% de *bicolor* não proporcionaria problemas de *cerosidade*. Em geral, as misturas com *T. grandiflorum* em altas proporções não apresentariam esse

problema. A característica se acentua quando a proporção de *T. speciosum* é maior que 20% e para teores acima de 40% de *T. sylvestre* na mistura.

3.1.3.5.- Ponto de fusão

A temperatura do ponto de fusão foi estabelecida em função do teor de sólidos, como a temperatura à qual o SFC é de 5%. Todas as gorduras estudadas, tanto puras como em misturas, apresentaram maior ponto de fusão que a manteiga de cacau. A elevação do ponto de fusão esperada por causa da mistura, aconteceu em menor medida do esperado e até foi menor do que o valor para a gordura de baixo ponto de fusão pura em alguns casos.

3.2.- MISTURAS COM MANTEIGA DE CACAU

3.2.1.- Misturas com cupuaçu.

Com o objetivo de analisar a compatibilidade da manteiga de cacau com outras gorduras (*T. bicolor* e cupuaçu), representamos os resultados obtidos através de DSC dos teores de sólidos destas gorduras a diferentes temperaturas durante um processo de fusão a 5°C/min. Os diagramas de iso-termas representados nas Figuras 2 e 3 consistem em uma ferramenta muito útil para análises de compatibilidade entre gorduras, pois mostram de forma clara a existência de possíveis misturas eutéticas ou de outro tipo de interações.

Pelos resultados apresentados na Figura 2, a gordura de cupuaçu poderia substituir parcialmente a manteiga de cacau em produtos derivados do cacau, como recheios ou coberturas, já que, quando misturadas estas duas gorduras apresentam total compatibilidade. Neste experimento foi detectado um pequeno ponto eutético a 20°C, quando a proporção de gordura de cupuaçu é de 80%. Porém, considerando as duas temperaruras mais importantes para a definição das gorduras aqui analisadas, 25 e 30°C, as misturas são compatíveis. Além disso, quando aumenta a proporção de cupuaçu (acima de 40%), aumenta também o teor de sólidos das misturas de gorduras, com relação ao da manteiga de cacau pura na mesma temperatura.

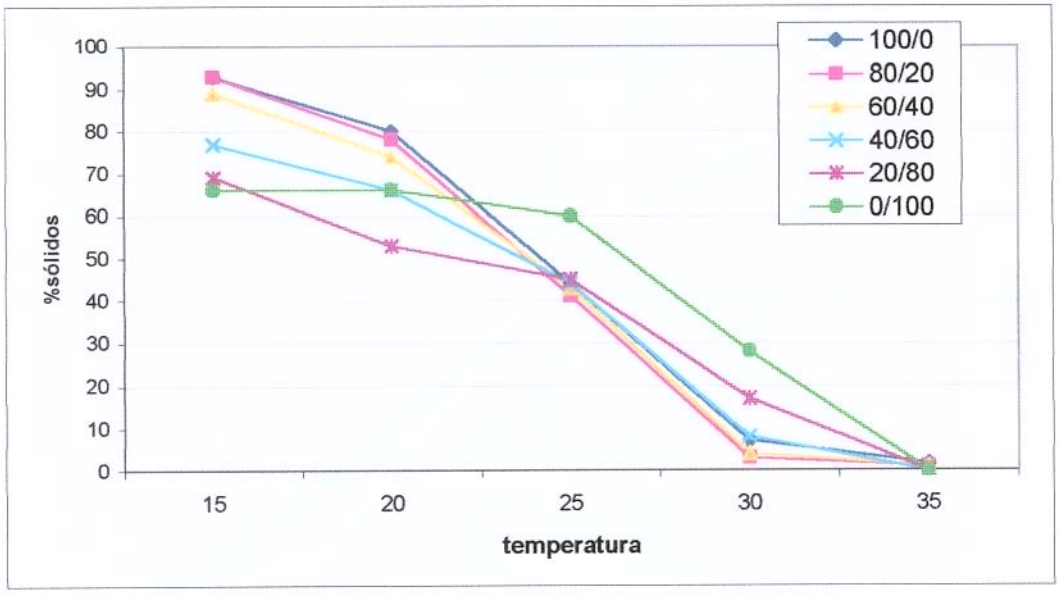


Figura 2. Curva de sólidos das misturas de manteiga de cacau com gordura de cupuaçu.

O comportamento das misturas 80:20 e 60:40 é muito semelhante ao do cacau para toda a faixa de temperaturas, portanto, podería-se considerar a gordura de cupuaçu como totalmente compatível com a manteiga de cacau em mistura até 40% e como um melhorador da manteiga de cacau (CBI), para uso em certos produtos e lugares onde seja necessário uma gordura que aumente o teor de sólidos da manteiga de cacau (em porcentagens >60%) a temperatura ambiente, seja pelo tipo de produto, condições de distribuição, transporte ou estocagem.

3.2.2. - Misturas com *T. bicolor*

O diagrama da Figura 3 indica que a manteiga de cacau e a gordura de *T. bicolor* são compatíveis, pois somente há quedas no teor de sólidos para a mistura com mais de 80% de *T. bicolor* a temperatura menor de 22°C por razão da mistura. A manteiga de cacau pura é uma gordura mais cristalizada, ou seja, com maior teor de sólidos, a 15 e 20°C. Entretanto, a gordura de *T. bicolor* se caracteriza por maiores teores de sólidos a temperaturas maiores (25, 30 e 35°C). Como já foi comentado para o caso do cupuaçu, este incremento de sólidos a temperaturas altas é considerado de ajuda em regiões quentes com problemas de estocagem, distribuição ou transporte.

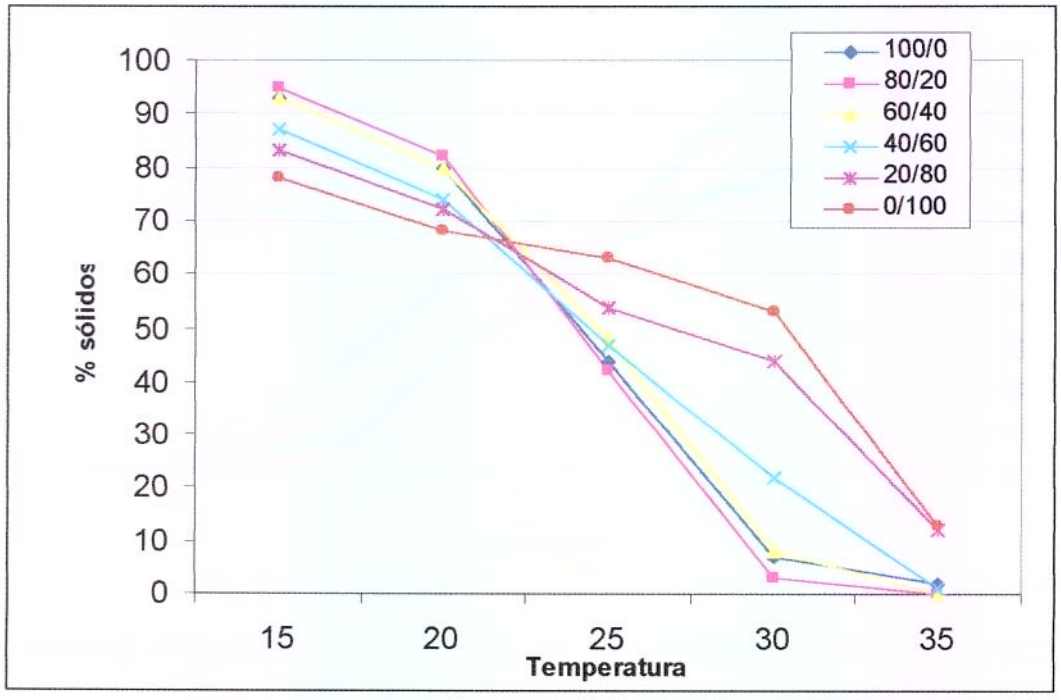


Figura 3. Curva de sólidos das misturas de manteiga de cacao com gordura de *T. bicolor*.

Também é de interesse em certos tipos de produtos forneados, os quais precisam de gorduras que mantenham uma certa estrutura a temperaturas altas. Portanto, em proporções maiores de 40%, a gordura de *T. bicolor* atuaria como CBI, em substituição parcial à manteiga de cacau. A *cerosidade* residual da gordura de *bicolor* é um dado a ser considerado, pois possui 12% de sólidos a 35°C. Porém, quando misturado com a manteiga de cacau até 60%, a *cerosidade* desaparece e continua melhorando a resistência ao calor do produto.

A comparação entre os resultados das misturas de *T. bicolor* e as de cupuaçu, demonstra que a gordura de *T. bicolor* é mais poderosa como CBI do que a de cupuaçu, pois os teores de sólidos apresentados são muito maiores.

4.- CONCLUSÕES

As misturas de gorduras estudadas não poderiam, em geral, ser consideradas como gorduras equivalentes da manteiga de cacau (MC), porém as características observadas permitem direcioná-las para outros usos alimentares.

Os pontos de fusão de todas elas são maiores que o da manteiga de cacau.

Em termos de dureza, em geral as misturas com *T. bicolor* são mais duras do que a manteiga de cacau e as misturas com *T. grandiflorum*, mais macias. Tanto a gordura de *T. bicolor* quanto a de *T. grandiflorum* são mais duras que a gordura de *T. cacao*.

Todas as misturas estudadas são mais resistentes ao calor do que a manteiga de cacau.

A fusão na boca para as misturas com gordura de *grandiflorum* é menos intensa que para a manteiga de cacau, ou seja produz menor sensação de frescor e mais pobre liberação do aroma e sabor do produto. Já as misturas com *bicolor* em proporções acima de 70% possuem uma fusão até mais intensa do que a MC. Tanto a gordura de *bicolor* quanto a de *grandiflorum* apresentam uma fusão mais intensa que a gordura de *cacao*.

As misturas com mais de 30% de gordura de *T. speciosum* apresentam problemas de residual ceroso no céu da boca.

Tanto a gordura de cupuaçu quanto a de *T. bicolor* mostraram-se totalmente compatíveis com a manteiga de cacau, em todas as proporções, assim como prováveis melhoradores com relação à resistência ao calor em condições climáticas quentes.

Agradecimentos

À FAPESP, pela bolsa de doutorado, ao CPATU-EMBRAPA, Belém, PA, Brasil pela colheita e envio dos frutos de cupuaçu.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOCS – Official Methods and recommended practices of the American Oils Chemist Society. 4 ed. Champaign. v . 1-2. 1997.
2. BERBERT, P.R.F. Influência das condições climáticas na composição química e características físicas da manteiga do cacau. **Revista Theobroma,** Ilhéus, v.6, n.3, p.67-76, mar, 1976.
3. CARPENTER, D.R.; HAMMERSTONE, J.F.; ROMANCZYK, L.J. and AITKEN, W.M. Lipid composition of *Herrania* and *Theobroma* seeds. **JAOCS,** Champaign, v.71, n.8, p. 845-851. Aug 1994.
4. CAVALCANTE, P.B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. 5ª ed. Belem: Ed. CEJUP. 1991. 279 pp.
5. CEBULA, D.J. and SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: Effects of cooling and heating rate variation. **JAOCS,** Champaign, v.68, n.8, p.591-595. Aug 1991.
6. CEBULA, D.J. and SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats: Part II - Effects of blends and minor components. **JAOCS,** Champaign, v.69, n.10, p.992-998. Oct 1992.
7. CHAISIERI S, ARRUDA DH, DIMICK PS and ENRIQUEZ GA, Thermal Characteristics and Composition of Fats From *Theobroma* Species. *Turrialba,* 39 (4): 468-472 (1989).
8. CHONG, C.N.; HOHO, Y.M.; WANG, C.W. Fractionation procedures for obtaining CB-like fat from enzimatically interesterified palm olein. **JAOCS**, Champaign, v.69, n.2, p137-140, Feb 1992.
9. DUCKE A, As espécies brasileiras do gênero *Theobroma*. *Bol. Tec. do Inst. Agron. do Norte*, **28**:1-89 (1953).
10. GILABERT-ESCRIVÁ, M.V.; GONÇALVES, L.A.G.; SILVA, C.R.S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behavior of fats from seeds of brazilian amazonian *theobroma* species. **Journal of Science of Food and Agriculture.** Disponível em: http://www.wiley.co.uk/sci
11. HOMMA, A.K.O. Cupuaçu: potencialidade de Mercado, algumas especulações. In: I Workshop sobre as culturas de cupuaçu e pupunha. Manaus. **Anais**. EMBRAPA-CPAA. p.170. 1996.

12. LEISSNER, R.; HOGENBIRK, G.; NILSSON, J.; PETERSSON, B.; ALANDER, J.; HELMBRING, G.; STENMYR, C.; LINGHEDE, M.; GUNNERDAL, J. Cocoa **Butter Alternatives**. Sweden: Ed. Karlshamns, Oils and Fats Academy. 1991. 133p

13. LOISEL, C.; KELLER, G.; LECQ, G.; BOURGAUX, C.; OLLIVON, M. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **JAOCS**, v.75, n.4, p.425-439. 1998.

14. LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate.** Campinas, 2001. 188p. Tese Doutorado, FEQ – UNICAMP.

15. MONTEIRO, W.R. **Gênero Theobroma: distribuição e importância econômica**. Apostila: CEPLAC / ITABUNA, BA. "s.d."

16. NASSU, R.T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC).** Campinas, SP, 1994. 93 p. Dissertação (mestrado em tecnologia de alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

17. SHUKLA, V.K.S.; KRAGBALLE, K. Exotic butters as cosmetic lipids. **INFORM**, Champaign, v.9, n.5, p.512-516, May 1998.

18. SCHWAN, R.F. Microbiology of cocoa fermentation: A study to improve quality. In: **12° Conferência Internacional de Pesquisa em Cacau**, Salvador. 1996.

19. VASCONCELOS, M.A. **Transformações físicas e químicas durante a fermentação de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.).** Campinas, 1999. Dissertação de mestrado. FEA. UNICAMP.

20. VENTURIERI, G.A. Composição do chocolate caseiro de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.). **Acta Amazônica**. Manaus, v.18, n.1/2, p.3-8. Jan/fev, 1988.

21. VENTURIERI, G.A.; RONCHI-TELES, B.; FERRAZ, I.D.K.; LOURDE, M. and HAMADA, N. **Cupuaçu: A espécie, sua cultura, usos e processamento.** 1993. Belem, Clube do Cupu, vii+108pp.

22. YELLA REDDY, S. and PRABHAKAR, J.V. Cocoa butter extenders from Kokum (*Garcinia indica)* and Phulwara *(Madhuca butyracea)* butter. **JAOCS,** Champaign, v.71, n.2, p.217-219. Feb 1994.

CAPÍTULO 5

APLICAÇÃO DE GORDURA ZERO-*TRANS* PURA E DESODORIZADA DE CUPUAÇU (*T. grandiflorum* Schum.), EM PANIFICAÇÃO

Gilabert-Escrivá, M.V.; Gonçalves, L.A.G.

Artigo pronto para envio para a revista **"Brazilian Journal of Food Technology"**

APLICAÇÃO DE GORDURA ZERO-*TRANS* PURA E DESODORIZADA DE CUPUAÇU (*T. grandiflorum* Schum.), EM PANIFICAÇÃO

RESUMO

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) é considerado como uma das culturas amazônicas com maior potencial devido suas propriedades organolépticas e à diversidade de produtos obtidos a partir do fruto, principalmente da polpa. As sementes, normalmente descartadas no processo de obtenção da polpa, contêm 48% de uma gordura branca e aromática, sólida à temperatura ambiente, que funde-se a 32-33°C, sendo adequada para fabricação de chocolate. O aproveitamento integral desta matéria-prima tem sido uma busca constante de muitos pesquisadores. A gordura hidrogenada, faz parte de uma grande variedade de alimentos. Durante o processo de hidrogenação, uma parte das duplas ligações é transformada do isômero *cis* ao *trans*, aumentando o ponto de fusão da gordura. Como ponto negativo, estes ácidos graxos *trans* têm sido relacionados a incidência de doenças cardiovasculares, e níveis de colesterol. Alternativas tecnológicas de fracionamento e interesterificação têm sido aplicadas para obtenção de gorduras sem *trans.* A gordura de cupuaçu é um produto natural, sem a presença de *trans*, com o perfil de fusão adequado para uso industrial. O objetivo deste trabalho foi estudar através de análise sensorial (teste de diferença do controle e teste de consumidor) e análises físicas (volume específico e análise de textura), a influência e aceitação de gordura de cupuaçu pura (CP) e desodorizada (CD) em bolo tipo inglês em relação a um padrão com gordura comercial (PF). Não foram constatadas diferenças significativas ($\alpha \leq 0,05$) entre os volumes específicos e a textura (TPA) dos diferentes bolos. Após ANOVA do teste de diferença do controle constatou-se diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) entre os três bolos, sendo que o elaborado com CP se diferencia mais do controle que aquele com CD. No teste de consumidor somente houve diferença significativa para a aparência do bolo (pouca intensidade).

Palavras chave: *Theobroma glandiflorum,* análise sensorial, gordura, bolo, TPA.

ABSTRACT

Cupuassu (*Theobroma glandiflorum* Schum) is considered like of the most commercial Amazonian crop due to its organoleptic properties and the great variety of products obtained from the fruit (mainly from the pulp). Bean usually are discharged in the process to obtain the pulp, but they contain 48% of white and aromatic fat, solid at room temperature, with melting point of 32-33°C, useful to make chocolate. Therefore integral exploration of this raw material have been objet of investigation from many researchers. Hydrogenated vegetal fat is present in many food products. However during hydrogenation process to increasing melting point of the fat, *trans* isomers are created from *cis* ones. These *trans* fatty acids have been correlated with cardiovascular disease and cholesterol level. Technological alternatives of fractionation and interesterification have been applied to obtain free *trans* fats. Cupuassu fat is a natural product, with no manipulation nor *trans*, and good melting profile to use in food industry. The objective of this research was to study by means of physical (specific volume and texture profile analysis) and sensory analysis (difference of standard test and consumer test) the influence and agreement of raw cupuassu fat (CP) and deodorised (CD) in plain cake, respect to an standard product with commercial fat (PF). The cake presented no significant difference (5%) in specific volume and texture (TPA). In difference from standard test there was significant difference (5%) among three cakes, being more different from standard the cake make with CP. Consumer test showed significantly different (5%) only the aspect of the cake(low intensity).

Key words: *Theobroma glandiflorum,* sensory analysis, fats, cake, TPA.

1.- INTRODUÇÃO

As características nutricionais e funcionais dos alimentos dependem, em grande parte, da presença de óleos e gorduras, pois estes são componentes importantes nos mais diversos produtos alimentícios, entre eles produtos de panificação, laticínios e sorvetes. São os principais constituintes das gorduras especiais (*shortenings*) e das margarinas. A sensação táctil na boca (*mouthfeel*), está associada ao conteúdo, tipo e ponto de fusão da gordura (BLENFORD, 1987). As gorduras modificam o perfil de sabor pois as moléculas de gordura podem ser inodoras ou insípidas, mas geram moléculas por decomposição, hidrólise, oxidação ou reações enzimáticas. A gordura atua também como transportadora ou solvente para estes compostos (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996). Na presença de lipídios, os componentes lipofílicos ligam-se a moléculas de gordura. Na ausência de lipídios, os compostos ligam-se fracamente à matriz alimentar, sendo pouco percebidos (PLUG & HARING, 1993).

A gordura hidrogenada faz parte de uma grande variedade de alimentos como margarinas, pães, bolos e sorvetes. A hidrogenação é atualmente o processo de modificação de consistência mais usado na indústria de óleos e gorduras (ERIKSON, 1995). Durante este processo uma parte das duplas ligações é transformada do isômero *cis* ao isômero *trans,* aumentando assim o ponto de fusão da gordura. Como desvantagem, estes ácidos graxos *trans* têm sido relacionados com: incidência de doenças cardiovasculares, ácidos graxos saturados e colesterol (LDL *vs.* HDL). No Brasil, segundo HESS (2000), os teores de *trans* nas margarinas estão entre 13,4 e 42,9% porém estes valores aumentam na gordura hidrogenada usada na maioria de alimentos (26,3 – 47,1%). É de grande interesse atual a diminuição do teor de *trans* da gordura hidrogenada, melhorando o processo ou substituindo-o por outro como a interesterificação ou o fracionamento, onde ácidos graxos *trans* não são formados. Em qualquer caso, a melhor opção seria encontrar uma gordura sólida à temperatura ambiente, que pudesse ser aplicada em uma ampla gama de alimentos, sem ser submetida a nenhum processo, no melhor dos casos, somente a processo físico, como é o fracionamento. Estas gorduras assim obtidas e aplicadas seriam amplamente aceitas por um mercado composto por consumidores ávidos de produtos naturais.

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) pertence à família Sterculiaceae sendo uma das frutas amazônicas mais importantes cultivadas em toda a parte oriental da Hiléia Amazônica, oriundo do Estado do Pará, Tocantins e norte de Maranhão, porém pode ser encontrado em quase toda América tropical e úmida (CAVALCANTE, 1991; VENTURIERI *et al.*, 1988; VILLACHICA, 1996 citado por VASCONCELOS, 1999). O rendimento dos frutos é variável de acordo com o tamanho, a procedência, o período da safra e o método de extração. Os frutos pesam em média 1275g, com 43,4% de casca, 38,5% de polpa, 17,19% de semente e 2,85% de placenta (VENTURIERI, 1993).

É considerada como uma das culturas amazônicas com maior potencial devido as suas propriedades organolépticas e à diversidade de produtos obtidos a partir do fruto. Na região de cultivo podem ser encontrados vários produtos processados de forma artesanal (CAVALCANTE, 1991). Da polpa podem ser obtidos cremes, recheios para tortas, sorvetes, balas, geléias, licores e compotas. Com as sementes são fabricados *cupulate* em pó, *cupulate* em tabletes do tipo meio-amargo, branco e ao leite (NAZARÉ, 1996). As sementes contêm 48% de gordura branca e aromática prestando-se para fabricação de chocolate. Já houve interesse por parte de algumas indústrias no aproveitamento das sementes para fabricação de doces, com excelentes resultados. Contudo, em virtude da exiguidade da matéria prima sobreveio o desinteresse. No início da década de 1980, os agricultores nipo-brasileiros de Tomé-Açu, PA, foram os primeiros a explorar de forma organizada, as vantagens da cultura como atividade econômica (HOMMA, 1996). VENTURIERI (1998) relatou que a cultura do cupuaçu cresceu em média 75% a cada ano nos últimos dez anos. Este crescimento aumenta a perspectiva de um melhor aproveitamento tecnológico. Além de ser uma cultura economicamente viável, o cupuaçuzeiro é uma planta com características que favorecem o seu cultivo em áreas já exploradas. Na Amazônia existem cerca de 100.000Km^2 de terras abandonadas, as quais poderiam ser recuperadas e valorizadas com o plantio de cupuaçuzeiros em trilhas. Desde os anos 90 observa-se uma tendência para a substituição de áreas de ocorrência de culturas de cupuaçu nativas por áreas com cultivos racionais (VENTURIERI, 1993).

As sementes de cupuaçu constituem um subproduto na comercialização da polpa. Trata-se então de uma fonte de gordura de alta qualidade tecnológica disponível

por baixo custo, que é sólida à temperatura ambiente, e portanto dispensa qualquer processo industrial de transformação. Adicionalmente, quando pura, possui um odor muito agradável característico que poderia ser de interesse como aromatizante natural dos produtos onde for aplicada. Uma vantagem sobre outras gorduras industriais, é o fato de que o cupuaçu é cultivado de forma orgânica na maior parte das áreas de cultivo, pode ser extraído com prensas a frio e pode não necessitar de refino, quando o processo for bem realizado. Assim, a gordura obtida constituiria uma fonte de gordura orgânica para ser usada como ingrediente na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

Bolos: importância da gordura

As massas de bolo contendo gordura são complexas emulsões de gordura ou óleo em uma fase aquosa contendo farinha, açúcar, ovos e outros componentes. A importância de óleos e gorduras em produtos de panificação depende essencialmente do tipo de produto. Fundamentalmente o uso de gordura como ingrediente em produtos de fermentação química baseia-se na sua capacidade de reter ar durante o processo de batimento. As características de volume, granulosidade e textura do bolo com alto teor de gordura dependem basicamente da capacidade da gordura em incorporar ar à massa (ZAMBRANO, 1998).

A gordura retém ar em forma de pequenas células ou bolhas que atuam como núcleo para acúmulo de vapor de água e dióxido de carbono produzido por fermentos químicos, liberados durante o cozimento, o que resulta na expansão e conseqüente incremento do volume. Quando a temperatura alcança o ponto de fusão da gordura (35-40°C), as bolhas de ar presentes na fase lipídica passam para a fase aquosa (BLANSHARD *et al.*, 1987). Se não houver estabilização das bolhas de ar, estas podem rapidamente coalescer e escapar da massa, criando um produto sem volume e com textura indesejável. A fração cristalina da gordura, contendo pequenos cristais na forma β, desempenha a principal função na estabilização do ar retido na massa, mantendo a estrutura física do produto e proporcionando sabor característico (GLICKSMAN, 1991). A plasticidade da gordura é obtida através de misturas de ácidos graxos que oferecem uma proporção sólido-líquido adequada à temperatura na qual a gordura vai ser

utilizada. O óleo não tem capacidade de reter ar na massa e, além disso, tem efeito negativo no volume e estrutura do bolo, devido ao rompimento das células de ar formadas durante o processo de aeração (BLANSHARD *et al.*, 1987).

A gordura lubrifica o miolo (YACKEL & COX, 1992), cobrindo as moléculas de amido e glúten na forma de um filme fino, evitando a formação de uma matriz contínua de glúten, relacionada com a dureza do miolo (BENNION & BAMFORD, 1973). A gordura também emulsifica o líquido que hidrata e amacia o miolo, reduz o envelhecimento e estende a vida útil dos produtos de panificação (PYLER, 1988). As propriedades organolépticas do produto podem ser controladas de acordo com o tipo de gordura, a quantidade e a forma de utilização no processo de fabricação (BARKER & CAUVIN, 1994).

Análise sensorial

Segundo a ABNT (1993) a análise sensorial é uma metodologia científica usada para medir, analisar e interpretar reações perante as características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição. Basicamente, os métodos sensoriais são agrupados em analíticos e afetivos. Os analíticos são utilizados em avaliações em que são necessárias a seleção e/ou treinamento da equipe sensorial e exige-se uma avaliação objetiva, ou seja, não são consideradas as preferências ou opiniões pessoais dos membros da equipe, como no caso dos testes afetivos (ASTM, 1968). Os discriminativos determinam se existe diferença perceptível entre as amostras. Os julgadores atuam como instrumentos para detectar pequenas diferenças, globais ou específicas (MEILGAARD *et al.*, 1991, STONE & SIDEL, 1985). Os testes afetivos podem ser classificados, segundo MEILGAARD *et al.* (1991), basicamente em duas categorias: *testes de aceitabilidade*, quando o objetivo é avaliar o grau com que consumidores gostam ou desgostam de um produto e *testes de preferência,* quando o objetivo é avaliar a preferência do consumidor quando ele compara dois ou mais produtos entre si.

O teste de diferença do controle (MEILGAARD *et al.*, 1991) é um teste de diferença simples em que se avalia se existe diferença entre uma ou mais amostras em relação ao controle e simultaneamente estimar o tamanho da diferença. Consiste na

apresentação de uma amostra-controle e uma ou mais amostras codificadas. Sempre se introduz uma amostra igual ao controle (placebo) entre as codificadas. O julgador é solicitado a provar as amostras, comparando-as com o controle e avaliar o grau de diferença usando uma escala. A ordem de apresentação das amostras deve ser balanceada entre os julgadores conforme o número de amostras. A análise dos dados deve ser feita por análise de variância (ANOVA) e para a comparação das médias das amostras com a do controle é indicado o teste de média de Dunnett. Assim, as médias que diferirem do padrão por uma diferença maior ou igual ao valor da mínima diferença significativa (dms) são consideradas significativamente diferentes ao nível de significância de 5% ($\alpha \leq 0,05$).

Os testes afetivos (ASTM, 1979; MEILGAARD et al, 1991) são usados entre outros objetivos para o desenvolvimento de novos produtos, sendo que protótipos e produtos concorrentes podem ser usados nestes testes, avaliados através de escalas hedônicas que expressam gostar ou desgostar de um produto. Pode-se avaliar a aceitação global ou também a aceitação de atributos do produto. Os resultados devem ser analisados por análise de variância (ANOVA). Havendo diferença significativa entre amostras, recomenda-se o teste de Tukey para determinar quais as amostras que diferem entre si.

Análise instrumental

A textura contribui para a aceitabilidade geral de uma alimento, tanto quanto, aparência e *flavor*, que pode ser avaliada por análise sensorial e por métodos instrumentais. A forma instrumental mais comum é submeter a amostra a uma força e avaliar a extensão da deformação ou resistência da amostra a essa força, usando esse parâmetro para avaliar a textura. Existem varias metodologias de avaliação instrumental da textura, porém a força pode ser aplicada sobre a amostra de cinco formas diferentes: compressão, cisalhamento, corte, tensão e pressão. O teste mais aplicado em bolos e pães para medir a maciez é o teste de compressão, onde é medida a resistência de um alimento à compressão. A força necessária para comprimir a amostra é tomada como índice de firmeza ou maciez. Vários instrumentos têm sido utilizados para se realizar testes fundamentais, dentre eles os mais usados são o texturômetro TA-XT2 e o Instron

Universal Testing Machine. Os dois são bastante versáteis contando com vários acessórios que podem ser trocados em função da propriedade a ser medida em cada amostra.

Na metodologia de análise de perfil de textura (TPA), desenvolvida por FRIEDMAN *et al.* (1963) citado por MARQUES (2001), a amostra é comprimida duas vezes e a resistência detectada pelo aparelho é registrada em uma curva típica de forma-deformação do alimento. Assim diversos parâmetros de textura podem ser quantificados a partir do gráfico Força/Tempo criado. Esta análise é um conjunto de medidas que foi desenvolvido com base na imitação da compressão de uma mordida em um pedaço de alimento, e duas vezes a movimentação da ação da boca. Os parâmetros foram apresentados por PYE citado por MARQUES (2001) como:

Dureza: força máxima na primeira compressão, relacionada com a força requerida na boca para comprimir uma substância entre os dentes molares ou entre a língua e o palato.

Fraturabilidade: força pela qual o material fratura, quebra ou racha (produto com alto grau de dureza e baixo grau de coesividade)

Adesividade: é a energia necessária para superar as forças atrativas entre a superfície do alimento e a de outros materiais em contato com o mesmo. Sensorialmente está relacionada com a força requerida para remover o material que adere ao palato durante a mastigação.

Elasticidade: é a dimensão que a amostra recupera após a primeira compressão, ou a velocidade na qual um material deformado volta à condição não deformada depois que a força de compressão é removida.

Gomosidade: é a densidade que persiste quando se mastiga para desintegrar um alimento semi-sólido com objeto de degluti-lo (produto com baixo grau de dureza e alto grau de coesividade).

Mastigabilidade: é o espaço de tempo requerido para mastigar uma amostra a uma taxa constante de força, reduzindo-a até uma consistência adequada para deglutição.

O objetivo deste trabalho foi estudar através de análise sensorial (teste de diferença do controle e teste de consumidor) e análises físicas (volume específico e análise de textura), a influência e aceitação de gordura de cupuaçu pura (CP) e desodorizada (CD) em bolo tipo inglês em relação a um padrão com gordura comercial (PF).

2.- MATERIAL E MÉTODOS

2.1.- MATERIAL

Gordura de cupuaçu pura extraída das amêndoas secas não fermentadas fornecidas pela EMBRAPA- Belém, PA, Brasil, e gordura de cupuaçu desodorizada em planta piloto, partindo da gordura pura (também poderia se considerar bruta).

Gordura hidrogenada comercial PF 38 para bolos fornecida pela Cargill (Mairinque, SP)

Emulsificante GRINSTED™ PGE20 e DIMODAN® - DANISCO (Cotia, SP)

Ingredientes comerciais para bolos (farinha, açúcar, ovos, leite).

2.2.- EQUIPAMENTOS

Planta piloto de extração e refino de óleos com capacidade para 2 litros de óleo por batelada composta por: prensa contínua tipo expeller (KOMET), neutralizador em vidro com camisa de aquecimento e agitação, centrífuga (HEAREUS-SEPATECH- Suprafuge 22), filtro em aço inox a vácuo com aquecimento e desodorizador em aço inox com aquecimento, fluxo de nitrogênio e vácuo acoplados.

Cozinha experimental dotada de batedeira (Kitchen Aid Classic Model K45 SS) e forno (RATIONAL – ClimaPlus Combi ENGEFOOD).

Texturômetro TA-XT2.

2.3.- MÉTODOS PARA ANÁLISE DA GORDURA

Acidez: AOCS Ca 5a-40 (1997)

Índice de peróxidos: AOCS Cd 8b-90 (1997)

Cor: AOCS Cc 13b-45 (1997)

Índice de Iodo calculado: AOCS Cd 1c-85 (1997)

Composição em ácidos graxos: AOCS Ce 1-62 (1997)

Teor de sólidos por Ressonância Magnética Nuclear: AOCS Cd 16b-93 (temperagem para gorduras polimórficas) (1997)

2.4.- EXTRAÇÃO DA GORDURA

Moagem em liqüidificador das amêndoas secas *in natura,* não fermentadas.

Extração da gordura em planta piloto com extrator contínuo tipo expeller.

Centrifugação da gordura prensada (5000rpm por 5min), para eliminar os finos e a mucilagem presente.

Filtração a vácuo a 80°C em filtro de aço inox (capacidade 2 kg).

2.5.- REFINO DA GORDURA

Uma parte da gordura extraída foi submetida às etapas de neutralização e desodorização. Foi realizada a neutralização em planta piloto com soda a 18°Bé a 80°C e posterior centrifugação e filtração dos sabões formados. Esta gordura foi desodorizada a vácuo (8-10 mmHg) durante 1 h a 230°C sob injeção de nitrogênio.

2.6.- PROCEDIMENTO DOS TESTES DE APLICAÇÃO DA GORDURA

Selecionaram-se inicialmente duas aplicações através da análise dos perfis de sólidos obtidos. A busca junto aos produtores de gordura levou-nos à seleção de duas gorduras industriais para aplicação em panificação e sorveteria, fornecidas pela Cargill.

As formulações e o procedimento de fabricação do bolo inglês e do sorvete de chocolate foram fornecidas e experimentadas na planta de aplicações da Cargill em Mairinque, SP. Acreditamos ser de interesse determinar uma prática e receitas comuns de aplicação de gordura nos testes realizados no laboratório, assim como uma referência industrial de base. Os procedimentos dos produtos experimentais são os seguintes:

2.6.1.- Bolo inglês

2.6.1.1.- Formulação:

O bolo inglês foi elaborado conforme descrição no item 2.6.1.2 no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. A composição do bolo está relacionada na Tabela 1, sendo que esta batelada (5 bolos de 300 g cada) foi repetida três vezes para realizar três fornadas para cada gordura usada. Desta maneira em cada fornada, cada formulação ocupou uma posição diferente no forno, eliminado a possível influência do forno.

Tabela 1. Composição do bolo inglês

Ingredientes (g)	Peso (g)	Porcentagem
Farinha	522,8	29,0
Açúcar	448,1	24,85
Leite	373,4	20,7
Gemas	268,9	14,9
Gordura vegetal	149,4	8,28
Fermento	17,9	1,0
Aerante I	14,9	0,8
Aerante II	7,5	0,4

2.6.1.2.- Procedimento:

A gordura foi plastificada com adição dos agentes aerantes, em batedeira planetária de aço inoxidável, sendo favorecida a troca de calor, pelo simultâneo batimento e resfriamento da gordura. Depois os ingredientes foram pesados. As gemas dos ovos foram homogeneizadas em um só lote para não ocorrer variações de coloração no produto. Os ingredientes foram adicionados na seguinte ordem: primeiro a gordura e o açúcar na velocidade 2 por 2 min, depois os ovos, na velocidade 2 por 2 min. Mais tarde o leite, na velocidade 2 por 2 min e por último a farinha com fermento, e a mistura completa foi batida na velocidade 1 por 3 min. A mistura foi despejada em formas providas com papel manteiga (300 g de massa em cada forma) e assada em forno elétrico a 180° por 23 min.

2.6.1.3.- Análise sensorial

Foram realizados dois tipos de teste: Teste de diferença do controle e Teste de consumidor.

2.6.1.4.- Análises físicas

Volume específico (mL/g)

Medido por deslocamento de sementes de painço, utilizando um aparelho composto por um funil para alimentação das sementes desde uma altura fixa, recipiente para colocação dos bolos e proveta graduada. As sementes foram alimentadas desde o funil por queda livre, permitindo acomodação natural na ocupação do volume total do recipiente. A quantidade de sementes foi nivelada com auxílio de uma régua. A seguir, as amostras foram pesadas e envolvidas em filme plástico. Após esvaziado o béquer, a amostra foi colocada e o volume restante preenchido com as sementes e o nível ajustado com a régua. O volume de sementes restantes corresponde ao volume da amostra (ZAMBRANO, 1998).

Análise do Perfil de Textura

Foram cortadas duas fatias centrais de 1,25 cm de espessura e colocadas sobrepostas para fazer a medição (duplicata). As fatias das extremidades foram descartadas. Através da análise do perfil de textura (TPA) dos bolos produzidos, usando um texturômetro TA XT2, foi realizada a medida de força em compressão com os seguintes parâmetros:

- *probe* de alumínio P/100 (*compression plates* de diâmetro de 100 mm),
- velocidade pré-teste (até chegar à amostra): 5,0 mm/s,
- velocidade de teste: 2 mm/s,
- velocidade pós-teste (após sair da amostra): 5,0 mm/s e
- distância (profundidade de compressão do probe): 10,0 mm,
- ciclo até contagem de 10.

Após medição foram determinados os parâmetros de: dureza, elasticidade, gomosidade, fraturabilidade e mastigabilidade.

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As gorduras aplicadas foram caracterizadas conforme parâmetros comerciais, ou seja, seguindo as fichas técnicas que acompanham a gordura comercial (Tabela 2). Pode-se observar na Figura 1 que as duas gorduras de cupuaçu possuem o mesmo comportamento de fusão, não sendo alterada esta propriedade pelo processo de desodorização. A gordura comercial própria para panificação (PF) apresenta um comportamento mais plástico do que as experimentais, assim a gordura de cupuaçu funde mais intensamente entre 25 e 35°C. Esta fusão intensa deixa uma sensação de frescor na boca, o que faz com que os produtos sejam mais "refrescantes". Em temperaturas menores de 15°C, o teor de sólidos de CP e CD é maior, comportando-se como uma gordura mais dura, porém a fusão segue o mesmo padrão plástico que a gordura comerciaL. Assim, pode-se considerar que a aplicação de gordura de cupuaçu, tanto pura como desodorizada, é adequada para bolos em geral.

3.2.- BOLO INGLÊS

Foram utilizadas três gorduras diferentes: uma gordura comercial indicada para bolo (PF), gordura de cupuaçu desodorizada (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP).

3.1.1.- Análise sensorial do bolo inglês.

A análise sensorial foi realizada no dia seguinte ao do processamento, com o objetivo de determinar e identificar as possíveis diferenças existentes entre os bolos causadas pelo uso de três gorduras diferentes. Foram realizadas dois tipos de análises, sendo os dados avaliados através da ANOVA .

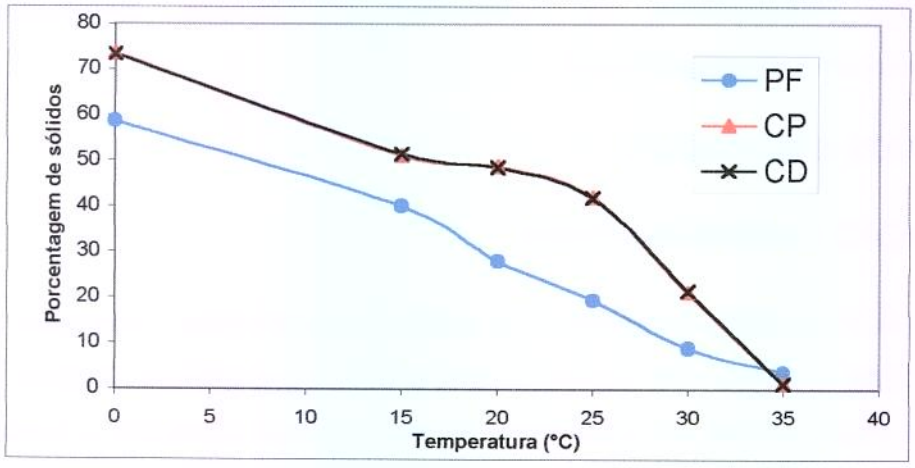


Figura 1. Curva de sólidos das três gorduras aplicadas

Tabela 2. Caracterização e composição em ácidos graxos das gorduras experimentais e da gordura comercial

	CP	CD	PF
AGL (% oléico)	0,475	0,25	0,05
POV (meq/kg)	1,41	1,51	1,13
Umidade (%)	Isento	Isento	Isento
Índice de Iodo	44	45	71
Ponto Fusão (°C)	34	34	36,2
Cor Lovbond (5"1/4)	31,4Y/4,2R	17,5Y/6,7R	10,0Y/1,1R
Composição em Ácidos graxos (%)			
C16:0	7,26	6,82	11,43
C18:0	35,34	34,10	10,9
C18:1t	-	-	25,72
C18:1	39,92	41,32	41,96
C18:2t	-	-	3,72
C18:2	3,42	3,76	4,62
C20:0	11,57	11,57	0,53
C18:3	0,56	0,54	-
C22:0	1,49	1,89	0,62
C24:0	-	-	0,5

CP = gordura experimental (Cupuaçu Pura)
CD = gordura experimental (cupuaçu Desodorizada.)
PF = gordura padrão PF38 (gordura hidrogenada para bolos).

3.1.1.1.- *Teste de diferença do controle*

Os testes sensoriais foram realizados por 22 provadores com faixa etária compreendida entre 20 e 50 anos, com auxílio da ficha correspondente (Figura 2). Após análise da variância (ANOVA) dos resultados da aplicação do teste de diferença

do controle dos três tipos de bolos (Tabela 3) observou-se que houve diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) entre os três tipos de bolos. Também pode ser observado que o valor do F calculado para os provadores é maior que o do F Tabelado, portanto existe diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) entre os provadores. Esta significância é pouco representativa quando comparada com a diferença obtida entre as amostras. Este fato pode ser associado ao fato de que poucos provadores usaram a escala completa, pois trata-se de um grupo pouco treinado.

FICHA DE APLICAÇÃO DO TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE

Nome _____ Data:_____

Você está recebendo uma amostra padrão (P) de bolo inglês (sorvete de chocolate) e 3 amostras codificadas. Prove a amostra padrão e em seguida, prove cada uma das amostras codificadas e avalie, na escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em termos globais, da amostra padrão.

0 = nenhuma diferença
1
2 = ligeira diferença
3
4 = moderada diferença
5
6 = muito diferente
7
8 = extremamente diferente

Amostra	Grau de diferença
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários:
_____
_____

Figura 2 . Ficha de aplicação do teste de diferença do controle.

Após calcular a mínima diferença significativa das médias pelo teste de Dunnett ao 5% (mds = 0,72), observou-se que o bolo produzido com gordura de cupuaçu pura (CP média = 4,32) se diferencia mais do controle (PF média = 0,86) do que aquele produzido com gordura de cupuaçu desodorizada (CD média = 2,55). A diferença entre os bolos elaborados com gordura de cupuaçu pode ser explicada pela influência do sabor, pois a gordura pura tem sabor e cheiro característicos e a desodorizada é mais neutra em termos de sabor.

Os provadores contaram com um espaço para comentários na folha do teste. Estes foram referidos principalmente à textura do bolo. Comentários pertinentes ao bolo elaborado com gordura de cupuaçu pura incluíram descrições de textura avaliada como pouco macia, dura, seca, densa, pegajosa e espessa. Durante o processo da mistura dos ingredientes a gordura foi plastificada com agentes aerantes. Esta operação não foi bem sucedida, pois no momento da adição de gordura à massa, a gordura encontrava-se dura e apesar de se misturar ao açúcar durante um tempo maior, a mistura não se encontrava totalmente homogênea. Este fato originou uma distribuição pouco uniforme da gordura e consequentemente a presença de bolhas no miolo do bolo e uma textura mais compacta. O atributo sabor também foi citado como causador da diferença em menor intensidade, sendo caracterizado positivamente como fresco, frutal e alcoólico e negativamente como residual ou estranho.

Tabela 3. ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com três gorduras diferentes (5% de significância).

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Provadores	116,12	21	5,53	3,70	0,00015	1,81
Amostras	131,30	2	65,65	**43,98**	4,99E-11	3,22
Erro	62,70	42	1,49			
Total	310,12	65				

3.1.1.2.- *Teste de consumidor*

O teste de consumidor foi realizado por 35 provadores (faixa etária 20 a 50 anos) com auxílio da ficha correspondente (Figura 3). Foram calculados valores de ANOVA ($\alpha \leq 0,05$) para cada atributo em separado. Observou-se em todos os atributos que há uma diferença significativa leve entre os provadores. Este fato pode ser devido, como no caso anterior, a um diferente uso da escala e também ao fato de que, dentro da diferença existente entre os bolos, houve preferência clara de alguns provadores por bolos diferentes.

Entre os atributos (Figura 4) observou-se que somente houve diferença significativa (5%) para a aparência, porém com pouca intensidade. Este resultado foi explicado anteriormente, já que os bolos feitos com gordura de cupuaçu (CP e CD) apresentaram bolhas na massa causadas pela pouca homogeneidade da mistura da gordura no açúcar. Em próximos experimentos recomenda-se a adição da gordura em temperatura maior.

Com relação ao atributo textura, embora muito mencionado pelos provadores, não houve diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) entre as amostras. Este fato pode ser explicado porque entre os consumidores, a textura do bolo elaborado com gordura de cupuaçu pura (CP) foi ressaltada como atributo positivo (bolo caseiro) por um grupo (6 provadores) e como negativo (bolo com massa mais pesada) por outro grupo bastante parecido de avaliadores (9), originando médias muito semelhantes e portanto eliminando esta diferença real.

No caso do bolo elaborado com gordura desodorizada (CD) a textura também foi amplamente citada, porém como boa por 7 provadores por lembrar um bolo caseiro e como ruim por 9 provadores que a consideraram grosseira, seca ou borrachuda.

Tabela 4. Valores resumidos do teste de consumidor, analisando a aceitação e rejeição geral para os três bolos.

	Aparência	**Impres. Geral**	**Sabor**	**Textura**
Aceitação = 7+8+9				
PF	86	80	80	83
CD	78	78	70	79
CP	78	69	63	78
Rejeição = 1+2+3+4				
PF	0	0	0	0
CD	8	2	6	5
CP	3	6	9	11

ANÁLISE SENSORIAL – BOLO INGLÊS DATA:
Nome: _____ Idade: _____

1) Você está recebendo três amostras codificadas de bolo inglês. Avalie a aparência das amostras e utilizando a escala abaixo indique o quanto você gostou ou desgostou da APARÊNCIA das mesmas:

9 – gostei muitíssimo
8 – gostei muito
7 – gostei moderadamente
6 – gostei ligeiramente
5 – não gostei, nem desgostei
4 – desgostei ligeiramente
3 – desgostei moderadamente
2 – desgostei muito
1 – desgostei muitíssimo

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

2) Agora prove, por favor as amostras da esquerda para a direita e, utilizando a escala acima indique o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra de uma FORMA GERAL

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

3) Prove as amostras da esquerda para a direita e, utilizando a escala acima indique o quanto você gostou ou desgostou do SABOR de cada amostra

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

4) Prove as amostras da esquerda para a direita e, utilizando a escala acima indique o quanto você gostou ou desgostou da TEXTURA de cada amostra

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comente o que você mais gostou e o que menos gostou em cada amostra:

Amostra	**mais gostou**	**menos gostou**
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

Figura 3 .Ficha de aplicação do teste sensorial afetivo.

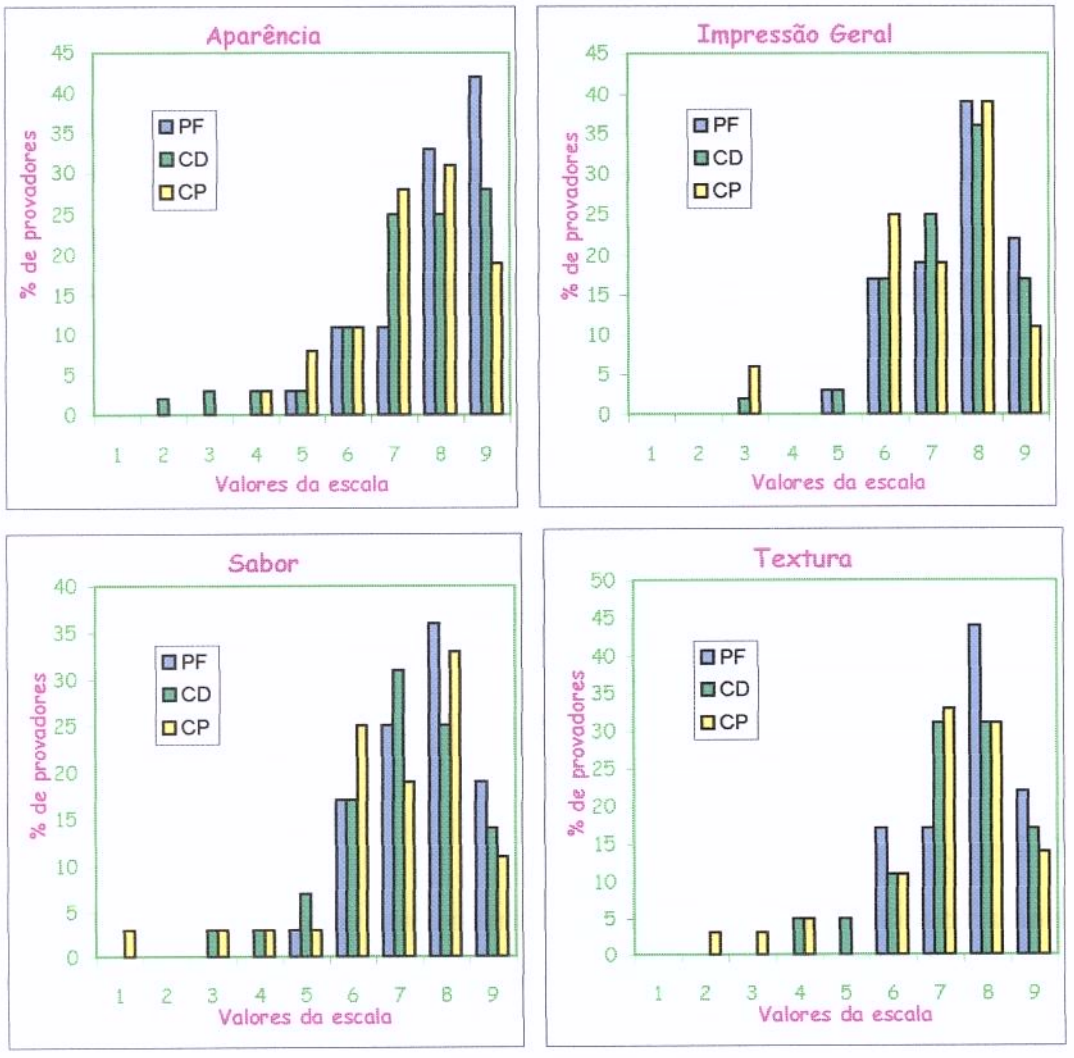


Figura 4. Histogramas referentes aos resultados obtidos do teste de consumidor para bolo inglês formulado com gordura comercial (PF), gordura de cupuaçu desodorizada (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP).

3.1.2.- Análises físicas

3.1.2.1.- Volume específico

Segundo PEINFIELD (1990), o método do deslocamento das sementes de painço não é completamente satisfatório, porém não existe um método perfeito para medida do volume específico e considera-se recomendável o uso deste método.

Foram realizadas medições em duplicata de nove bolos, um de cada fornada para cada formulação, dois dias após o processamento. Os resultados (Tabela 5) foram analisados em termos de análise da variância, não existindo diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) entre os volumes específicos dos bolos produzidos com as três gorduras. O volume foi o mesmo, porém o miolo foi mais uniforme no bolo padrão e houve presença de bolhas nos miolos dos outros bolos (CD e CP). Esta diferença foi detectada no teste de perfil de textura.

Tabela 5. Valores médios de volume específico (g/cm^3) dos bolos elaborados com as três gorduras.

Gordura	Média	Desvio Padrão
Cupuaçu Pura	2,61	0,15
Cupuaçu Desodorizada	2,70	0,19
PF (comercial)	2,82	0,23

3.1.2.2.- Análise de textura

Observamos (Tabela 6) que existem diferenças significativas em todos os atributos (5%) entre os bolos elaborados com a gordura comercial e aqueles com gordura de cupuaçu pura (CP). Os bolos produzidos com a gordura de cupuaçu desodorizada (CD) também mostraram-se diferentes do padrão em todos os atributos com exceção da mastigabilidade e a adesividade. Quando comparados aos resultados obtidos por avaliação sensorial, os resultados coincidem pois no teste de diferença do controle realmente o bolo elaborado com gordura pura (CP) foi mais diferente do bolo padrão (PF) que o bolo com gordura desodorizada (CD).

As diferenças entre os dois bolos experimentais também são significativas (5%) em quatro atributos, sempre situando-se o bolo com CD em posição intermediária entre os bolos PF e CP. Com relação aos valores obtidos para cada parâmetro medido, estes corroboram as apreciações dos consumidores, pois a textura foi um dos atributos mais comentados, embora não tenha apresentado diferença significativa (5%) no teste de diferença do padrão. Em geral o bolo PF foi citado por "esfarelar" mais (menor valor de

fraturabilidade) e os provadores que qualificaram a textura do bolo CP como negativa (massa mais pesada), corroboram os resultados de adesividade, gomosidade e mastigabilidade (sempre superiores aos valores dos outros bolos). A diferença de textura ente os bolos que foi diluída pelas divergências dos provadores no teste sensorial, foi detectada pelo equipamento que não conta com a variável subjetiva dos avaliadores.

Tabela 6. Valores médios dos parâmetros de textura obtidos por análise de TPA (valores com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente a 5%).

Amostra		Dureza (gf)	Fraturabilid. (gf)	Adesivid. gf/s	Elasticid.	Gomosid.	Mastigab.
PF Comercial	**Média**	**362,69^{c}**	**367,17^{c}**	**3,14^{b}**	**0,63^{b}**	**143,20^{b}**	**90,00^{a}**
	DP	17,48	16,33	1,4	0,02	7,77	4,39
Cupuaçu Desodoriz.	**Média**	**478,01^{b}**	**485,46^{b}**	**5,94^{ab}**	**0,70^{ab}**	**186,41^{a}**	**130,45^{a}**
	DP	50,91	51,29	2,2	0,02	23,48	20,89
Cupuaçu Puro	**Média**	**551,70^{a}**	**561,33^{a}**	**6,72^{a}**	**0,73^{a}**	**208,42^{a}**	**153,00^{b}**
	DP	54,28	54,51	2,3	0,03	24,17	22,75

A causa provável desta diferença foi a dificuldade de plastificação da gordura, pois não se obteve uma distribuição bem homogênea da mesma, resultando em aparecimento de bolhas na estrutura final do bolo assado.

4.- CONCLUSÕES

No teste sensorial de diferença do padrão constatou-se diferença significativa (5%) entre os três tipos de bolos elaborados com as diferentes gorduras (PF, CP e CD).

Os bolos elaborados com gordura comercial (PF) foram mais aceitos pelos provadores no teste sensorial afetivo. Porém as pontuações obtidas pelos bolos experimentais (CD e CP) foram altas, o que faz com que se possa afirmar que a gordura de cupuaçu pode ser usada, tanto pura como desodorizada, em substituição à gordura hidrogenada na elaboração de bolos.

A gordura de cupuaçu tem uma vantagem clara sobre a gordura hidrogenada pelo fato de se tratar de gordura natural com zero-*trans*, qualidade muito procurada atualmente pelos fabricantes de gorduras especiais.

O volume específico dos bolos experimentais não foi diferente do bolo padrão, indicando que a gordura foi capaz de ajudar o glúten na sustentação da estrutura do bolo, propriedade fundamental requerida para uma gordura de panificação.

A análise de perfil de textura (TPA) confirmou as diferenças nos atributos de textura, já detectadas de forma geral pelos consumidores. O bolo elaborado com CD apresentou valores intermediários, confirmando em parte os resultados obtidos pelo teste de diferença do controle.

Agradecimentos

À FAPESP, pela bolsa de doutorado, ao CPATU-EMBRAPA, Belém, PA, Brasil pela colheita e envio dos frutos de cupuaçu, à Cargill pela formulação e a gordura, a Danisco-Cultor pelos ingrdientes, à Profa. Cida e ao Prof. Nilo, pelo uso do forno e do laboratório de análise sensorial do DEPAN, ao Lab. de Cereais do DTA pelo uso do texturômetro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Manual on sensory testing methods**. STP 434. Philadelphia. 1968.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Manual on consumer sensory evaluation**. STP 682. Philadelphia. 1979.
3. AOCS – **Official Methods and recommended practices of the American Oils Chemist Society**. 4 ed. Champaign. v . 1-2. 1997.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Análise sensorial dos alimentos e bebidas – Terminologia** – NBR 12806. SP. 1993.
5. BARKER, P.; CAUVIN, S. Fat and calorie-modified bakery products. **International Food Ingredients**, n.1/2, p.19-24. 1994.
6. BENNION, E.B.; BAMFORD, G.S.T. **The technology of cake making**. Aylesbury: Leonard Hill, 1973. 390p.
7. BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. **Chemistry and physics of baking**. London: The Royal Society of Chemistry. 1987. 276p.
8. BLENDFORD,D.E. Reaching saturation point. **Food Flavorings, Ingredients, Packaging and Processing, 9**(10):59-63, 1987.
9. CÂNDIDO, L.M.B.; CAMPOS, A.M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos**. São Paulo: Livraria Varela. 1996. 400p.
10. CAVALCANTE, P.B. **Frutas comestíveis da Amazônia**., Belem: Ed. CEJUP. 5ª ed. 1991. 279 pp.
11. ERIKSON, M.D. Interesterification. In ERIKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995, chap. 16, p. 277-296.
12. GLICKSMAN, M. Hydrocolloids and the search for the "Oil Grail". **Food Technology**, **45**(10):96-103. 1991.
13. HESS, C. **Teores de isômeros *trans* em gorduras vegetais hidrogenadas avaliados por diferentes técnicas instrumentais**. Campinas, 1999. 109p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
14. HOMMA, A.K.O. Cupuaçu: potencialidade de Mercado, algumas especulações. **I Workshop sobre as culturas de cupuaçu e pupunha. Anais.** Manaus. EMBRAPA-CPAA. p.170. 1996.

15. MARQUES, G.R. **Géis de alginato de cálcio com baixo valor calórico: influência das variáveis de processo no perfil de textura instrumental e sensorial.** Tese (Doutor). FEA – UNICAMP. 2001. 175 p.
16. MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory Evaluation Techniques.** Florida: USA. CRC Press. 2. ed., 1991. 354p.
17. NAZARÉ, R.F.R. Processos agro-industriais para o desenvolvimento de produtos de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum).* **I Seminário Internacional sobre pimenta-do-reino e cupuaçu**. Belém. 1996.
18. PLUG, H.; HARING, P. The role of ingredient-flavor interactions in the development of fat free foods. **Trends in Food Science and Technology. 4**(50):150-152. 1993.
19. PYLER, E.J. **Baking Science and Technology**. Kansas: Sosland Publishing Company, 3 ed. 1988.
20. STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory Evaluation Practices**. Florida: Academic Press, Inc. 1985. 311p.
21. VASCONCELOS, M.A. **Transformações físicas e químicas durante a fermentação de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.).** Dissertação (Mestrado). FEA. UNICAMP. 1999.
22. VENTURIERI, G.A. Composição do chocolate caseiro de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.). **Acta Amazônica**. **18**(1/2):3-8. 1988.
23. VENTURIERI, G.A.; RONCHI-TELES, B.; FERRAZ, I.D.K.; LOURDE, M. and HAMADA, N. **Cupuaçu: A espécie, sua cultura, usos e processamento.** Belém: Clube do Cupu, 1993. vii+108pp.
24. VENTURIERI, G.A. 1998. Base de dados do cupuaçu. Internet: http://www.ufpa.br/centros/ccb/citogenetica/cupu , 22/11/1998.
25. YACKEL, W.C.; COX, C. Application of starch-based fats replacers. **Food Technology**. **46**(6):146-148. 1992.
26. ZAMBRANO, F.M. **Otimização das condições de hidrólise ácida do amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura: caracterização de hidrolisados e aplicação em bolos.** Tese (Doutorado) FEA. UNICAMP. 1998.

CAPÍTULO 6

NOVOS INGREDIENTES PARA SORVETES: GORDURA ZERO-*TRANS* PURA E DESODORIZADA E LIQUOR DE AMÊNDOAS DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum* Schum.)

Gilabert-Escrivá, M.V.; Cohen, K.; Gonçalves, L.A.G.; Jackix, M.N.H.

Artigo adaptado as normas da revista **"Brazilian Journal of Food Technology".** Uma parte foi apresentada em forma de Poster no IV SLACA (12-15 nov. 2001).

NOVOS INGREDIENTES PARA SORVETES: GORDURA ZERO-*TRANS* PURA E DESODORIZADA E LIQUOR DE AMÊNDOAS DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum* Schum.)

RESUMO

O sorvete é um produto de alto valor nutritivo amplamente consumido no mundo. Um dos seus principais ingredientes é a gordura, sobretudo do leite, porém é cara e com caraterísticas fisico-químicas determinadas. Atualmente é permitida a adição de gordura vegetal hidrogenada para diminuir o custo e melhorar algumas características do sorvete. Durante o processo de hidrogenação, são formados isômeros *trans*, que contribuem para o aumento do ponto de fusão da gordura. Porém estes ácidos graxos *trans* têm sido relacionados com doenças cardiovasculares e níveis de colesterol. É de interesse a diminuição do teor de *trans* nas gorduras hidrogenadas. A solução ideal seria conseguir uma gordura que não tivesse sido submetida a processo químico algum, como a gordura de cupuaçu. O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) é considerado uma das culturas amazônicas com maior potencial devido suas propriedades organolépticas e à diversidade de produtos obtidos a partir do fruto (da polpa). As sementes, descartadas no processo, contêm 48% de gordura de côr branca e aromática, sólida à temperatura ambiente que funde-se a 32-33°C. O objetivo desse trabalho foi estudar, através de análise sensorial (teste de diferença do controle e teste de consumidor) e análises físicas (medida do *overrun*), a influência e a aceitação de gordura de cupuaçu pura (CP) e desodorizada (CD) em sorvete de chocolate em relação a um padrão (G), e a aceitação de um sorvete de *liquor* de cupuaçu. O sorvete elaborado com CP diferiu significativamente (5%) dos outros dois sorvetes, enquanto que os elaborados com G e com CD diferiram em muito menor grau. No teste de consumidor o atributo diferente foi o sabor. O sorvete menos preferido foi o elaborado com CP, e o mais preferido aquele elaborado com G. Porém o sorvete elaborado com CD também teve uma boa aceitação em termos de sabor. O sorvete elaborado com *liquor* de cupuaçu (47% gordura), teve altíssima aceitação e nenhuma rejeição no teste de consumidor, sendo provadores informados da presença de cupuaçu no sorvete.

Palavras chave: ácidos graxos *trans*, sorvete, gordura, *Theobroma*, análise sensorial.

ABSTRACT

Ice-cream is a high nutritive product widely consumed around the world. One of its main ingredients is the fat, essentially from milk, that is very expensive and with determined physico-chemical characteristics. Actually it´s permitted addition of vegetal hydrogenated fat in order to low costs and improve some characteristics. During hydrogenation process for increasing melting point of the fat, *trans* isomers are created. However this *trans* fatty acid have been correlated with cardiovascular disease and cholesterol level, so it is interesting to low *trans* level in hydrogenated vegetal fat. Ideal solution would be to get a natural fat, without chemical processing, like cupuassu fat. Cupuassu (*Theobroma grandiflorum* Schum) is considered one of the most potential Amazonian crop , due to its organoleptic properties and the great quantity of products obtained from the fruit (mainly the pulp). Beans, that usually are discard in processing, contain 48% of white and aromatic fat, solid at room temperature with melting point of 32-33°C. The objective of this research was to study the influence and agreement of raw cupuassu fat (CP) and deodorised (CD) in ice cream, respect to a standard product with commercial fat (G) and a liquor cupuassu ice cream, by means of sensory analysis (difference of standard test and consumer test) and physical analysis (overrun measure). Three ice creams were different (5%), but the one made with CP was more different. Taste was significantly different (5%) from the rest in the consumer test. The ice cream less preferred was that made with CP, and the most preferred, with standard fat. However, ice cream made with CD has good acceptance. Ice cream made with integral cupuassu liquor (47% fat), had very high acceptance and no rejection in consumer test. In last case, consumers were informed of the presence of cupuassu in the product.

Key-words: *trans* fatty acids, ice-cream, fat, *Theobroma*, sensory analysis

1.- INTRODUÇÃO

O consumo de sorvetes *per capita* no Brasil ainda é baixo (3 litros), quando comparado a outros países como EUA e Canadá onde o consumo é de 21,7 litros. O consumo no Brasil e até menor que em Chile (4,6 l), Argentina (4,1 l) e Uruguai (3,3 l). Apesar disto o mercado de sorvetes dobrou no Brasil no ano 1996, movimentando R$ 1.543 milhões em 2000 segundo dados da Sicongel (Sindicato da Indústria Alimentar de congelados, supercongelados, sorvetes, concentrados e liofilizados) (ANON. 2001). Além das empresas de grande porte, no início da década de 90 pequenos fabricantes começaram a ganhar espaços gerados pelo aumento da demanda. Além disso constataram que a regionalização e a procura por novos sabores está crescendo. O sorvete é um produto de consumo por impulso, portanto, inovação e dinamismo atraem novos clientes (ANON, 2001).

O sorvete é um alimento de alto valor nutricional elaborado a partir da mistura de vários ingredientes, os quais, através de um processo de incorporação de ar (batimento) e congelamento, resultam em um produto cremoso de sabor agradável.

As características nutricionais e funcionais dos alimentos dependem, em grande parte, da presença de óleos e gorduras, pois estes são componentes importantes dos mais diversos produtos alimentícios, entre eles produtos de panificação, laticínios e sorvetes. São os principais constituintes das gorduras especiais (*shortenings*) e das margarinas.

A sensação táctil na boca é a combinação de vários parâmetros básicos como: viscosidade, cremosidade, suavidade, absorção, adsorção, adesividade e sensação de *cerosidade* na cavidade oral que está associada ao conteúdo, tipo e ao ponto de fusão da gordura (BLENFORD, 1987).

As gorduras modificam o perfil de sabor pois afetam a partição de compostos de sabor entre a matriz alimentar, a saliva, a cavidade nasal e as superfícies receptoras na cavidade oral. As moléculas de gordura podem ser inodoras ou insípidas, mas geram moléculas por decomposição, hidrólise, oxidação ou reações enzimáticas. A gordura atua não somente como geradora de moléculas que conferem sabor, mas também como transportadora ou solvente para estes compostos (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

Os óleos e gorduras constituem a fonte mais concentrada de calorias (9 kcal/g), são fonte de ácidos graxos essenciais e responsáveis pelo transporte de vitaminas lipossolúveis. Também proporcionam sabor, cor, aroma e textura característicos (DZIEZAK, 1989).

A distribuição água-gordura de um alimento afeta a partição e o impacto destes compostos em graus variáveis. Na presença de lipídios, os componentes lipofílicos ligam-se a moléculas de gordura. Na ausência de lipídios, os compostos ligam-se fracamente à matriz alimentar, sendo pouco percebidos (PLUG & HARING, 1993).

A gordura hidrogenada faz parte de uma grande variedade de alimentos como: margarinas, pães, bolos, sorvetes, biscoitos, derivados do chocolate, recheios em geral, massas, etc. A hidrogenação é atualmente o processo de modificação de consistência mais usado na indústria de óleos e gorduras. A versatilidade do processo torna possível a combinação e produção de uma grande variedade de produtos com características de plasticidade e comportamento térmico específico (PATERSON, 1983). Durante o processo de hidrogenação uma grande parte das duplas ligações é transformada do isômero *cis* ao isômero *trans*. A presença destes isômeros *trans* aumenta o ponto de fusão da gordura. Como ponto negativo estes ácidos graxos *trans* têm sido relacionados com incidência de doenças cardiovasculares, ácidos graxos saturados e colesterol (LDL *vs.* HDL).

É de grande interesse atual a diminuição do teor de *trans* da gordura hidrogenada, melhorando o processo ou substituindo-o por outro como a interesterificação ou o fracionamento, onde ácidos graxos *trans* não são formados. Em qualquer caso, a melhor opção seria encontrar uma gordura sólida à temperatura ambiente, que pudesse ser aplicada em uma ampla gama de alimentos, sem ser submetida a nenhum processo, no melhor dos casos, somente a processo físico, como seria o fracionamento. Estas gorduras assim obtidas e aplicadas seriam amplamente aceitas por um mercado composto por consumidores ávidos por produtos naturais.

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) pertence à família Sterculiaceae sendo uma das frutas amazônicas mais importantes cultivada em toda a parte oriental da Hiléia Amazônica, o estado do Pará, Tocantins e norte de Maranhão, porém pode

ser encontrado em quase toda América tropical e úmida (CAVALCANTE, 1991; VENTURIERI *et al.*, 1988; VILLACHICA, 1996 citado por VASCONCELOS, 1999). O rendimento dos frutos é variável de acordo com o tamanho, a procedência, o período da safra e o método de extração. Os frutos pesam em média 1275g, com 43,4% de casca, 38,5% de polpa, 17,19% de semente e 2,85% de placenta (VENTURIERI, 1993).

É considerada como uma das culturas amazônicas com maior potencial devido as suas propriedades organolépticas e à diversidade de produtos obtidos a partir do fruto. Na região de cultivo podem ser encontrados vários produtos processados de forma artesanal (CAVALCANTE, 1991). Da polpa podem ser ealborados cremes, recheios para tortas, sorvetes, balas, geléias, licores, compotas, etc. Com as sementes são fabricados *cupulate* em pó, *cupulate* em tabletes do tipo meio-amargo, branco e ao leite (NAZARÉ, 1996).

As sementes contêm 48% de uma gordura branca e aromática sendo adequada para fabricação de chocolate. Já houve interesse por parte de algumas indústrias no aproveitamento das sementes para fabricação de doces, com excelentes resultados. Contudo, em virtude da exiguidade da matéria prima sobreveio o desinteresse. No início da década de 1980, os agricultores nipo-brasileiros de Tomé-Açu, PA, foram os primeiros a explorar, de forma organizada, as vantagens da cultura como atividade econômica (HOMMA, 1996). VENTURIERI (1998) relatou que a cultura do cupuaçu cresceu em média 75% a cada ano nos últimos dez anos. Este crescimento aumenta a perspectiva de um melhor aproveitamento tecnológico. Além de ser uma cultura economicamente viável, o cupuaçuzeiro é uma planta com características que favorecem o seu cultivo em áreas já exploradas. Na Amazônia existem cerca de 100.000 Km^2 de terras abandonadas, as quais poderiam ser recuperadas e valorizadas com o plantio de cupuaçuzeiros em trilhas. Atualmente observa-se uma tendência para a substituição de áreas de ocorrência de culturas de cupuaçu nativas por áreas com cultivos racionais (VENTURIERI, 1993).

A semelhança com o cacaueiro levou a um aprofundamento nos estudos para o aproveitamento deste material tendo-se em vista não a substituição das amêndoas de cacau na elaboração do chocolate, mas a valorização de uma matéria-prima rica, do

ponto de vista nutricional, e talvez, a introdução de um produto com características organolépticas próprias na dieta regional (VASCONCELOS, 1999).

As sementes de cupuaçu constituem um subproduto na comercialização da polpa. Trata-se de uma fonte de gordura de alta qualidade tecnológica disponível por baixo custo, sólida à temperatura ambiente, e portanto dispensando qualquer processo industrial de transformação. Adicionalmente, quando pura, possui um odor muito agradável característico que poderia ser de interesse como aromatizante natural dos produtos onde for aplicada. Uma vantagem sobre outras gorduras industriais é o fato de que o cupuaçu é cultivado de forma orgânica na maior parte das áreas de cultivo, pode ser extraído com prensas a frio e pode não necessitar de refino, quando o processo for bem realizado. Assim, a gordura obtida constituiria uma fonte de gordura orgânica para ser usada como ingrediente na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

Sorvetes: importância da gordura

Os sorvetes são emulsões de óleo em água com ar incorporado. A fase contínua da emulsão é a fase aquosa e engloba a maioria dos ingredientes do sorvete em solução: sólidos solúveis do leite, açúcares, estabilizantes e outros componentes. A gordura do leite é o ingrediente mais importante do sorvete. É cara e apresenta um alto valor energético. Dá ao sorvete as características de riqueza de corpo, maciez e sabor. O uso de maior quantidade de gordura dispensa o uso de maiores concentrações de estabilizantes, promove a incorporação de ar, apesar de aumentar a viscosidade da formulação. O teor ideal de gordura para sorvete está ao redor de 12-13%.

Os estabilizantes evitam a formação de cristais de gelo de grandes proporções que causam textura grosseira nos sorvetes. Os emulsificantes contribuem para reduzir o tamanho dos glóbulos de gordura, melhorar a incorporação de ar e formar células de ar de menor diâmetro. Os sorvetes podem ser elaborados com gordura vegetal (BRASIL, 1999), sempre que a mistura possua um máximo de 5% de gordura vegetal em peso total da formulação. As gorduras recomendadas para sorvetes devem ser de ótima qualidade e completamente neutras de aroma e sabor, para evitar que possam interferir na qualidade organoléptica do sorvete final. A substituição de gordura do leite por gordura vegetal na formulação leva a obter um produto mais barato.

A substituição da gordura do leite por gorduras vegetais não somente reduz o custo do produto, mas permite adaptação mais fácil de textura e outras propriedades às demandas específicas de cada região consumidora e permite maior produção. Também possuem a vantagem de poder contar com uma composição balanceada entre gorduras saturadas e insaturadas, assim como reduzir o conteúdo de colesterol. A gordura desempenha várias funções no sorvete: lubrificante para auxiliar a correta fusão do sorvete na boca; estrutural pois os cristais de gordura permitem incorporar ar para obter o *overrun* adequado ao mesmo tempo que fornecem textura suave, além de atuar como carregador de sabores e aromas.

A capacidade de incorporação de ar (*overrun*) é atingida ou melhorada por homogeneização adequada pois glóbulos de gordura menores fomentam melhor incorporação de ar, assim como envelhecimento mínimo de 4 horas da mistura. A homogeneização tem por objetivo principal reduzir o diâmetro dos glóbulos de gordura, aumentando a superfície exposta dos glóbulos, além de melhorar a solubilização dos ingredientes, melhorar a textura, a capacidade de incorporação de ar e reduzir o perigo de quebra de emulsão durante o congelamento. A viscosidade da mistura é reduzida, o que facilita a incorporação de ar durante o batimento. Esta etapa é realizada após a pasteurização, na mesma temperatura, pois quanto maior a temperatura de homogeneização, menor a viscosidade e menor tempo de congelamento. Em seguida, a mistura deve ser resfriada até uma temperatura menor que 4,5°C para evitar que a mistura fique viscosa e não funda adequadamente na boca. Após o esfriamento, deve ser maturada a menos de 4°C para evitar o crescimento de bactérias. A maturação é necessária para a solidificação dos glóbulos de gordura entre outras mudanças que levam a um aumento da viscosidade. Como conseqüência obtém-se um sorvete de textura macia, com bom corpo, boa resistência à fusão e melhoria na capacidade de incorporação de ar. No produto final a função da gordura é crítica porque forma pequenos aglomerados sobre a superfície das bolhas de ar incorporadas, estabilizando-as, parâmetro de extrema importância para a textura do sorvete, da qual depende, em grande parte, a qualidade do mesmo. (MARSHALL & ARBUCKLE, 1996).

Análise sensorial

Segundo a ABNT (1993) a análise sensorial é uma metodologia científica usada para medir, analisar e interpretar reações perante as características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição. Avaliar um produto sensorialmente faz parte do dia-a-dia das pessoas que o fazem naturalmente, quando aceitam ou rejeitam um alimento ou quando preferem um produto de uma determinada marca sobre outra pelas suas características organolépticas.

Basicamente, os métodos sensoriais são agrupados em analíticos e afetivos. Os testes afetivos são uma importante ferramenta pois acessam diretamente a opinião (preferência e/ou aceitabilidade) do consumidor já estabelecido ou potencial de um produto, sobre características específicas do produto ou idéias sobre o mesmo e, por isso são também chamados de testes de consumidor. Os testes afetivos podem ser classificados segundo MEILGAARD *et al.* (1991), basicamente em duas categorias: testes de aceitabilidade, quando o objetivo é avaliar o grau com que consumidores gostam ou desgostam de um produto; e testes de preferência: quando o objetivo é avaliar a preferência do consumidor quando ele compara dois ou mais produtos entre si.

O Teste de Diferença do Controle (MEILGAARD *et al.*, 1991) é usado para determinar se existe diferença entre uma ou mais amostras em relação ao controle e simultaneamente estimar o tamanho da diferença. O teste consiste na apresentação de uma amostra-controle e uma ou mais amostras codificadas. Sempre se introduz uma amostra igual ao controle (placebo) entre as amostras codificadas. O julgador é solicitado a provar as amostras, comparando-as com o controle e avaliar o grau de diferença usando uma escala apropriada. A ordem de apresentação das amostras deve ser balanceada entre os julgadores conforme o número de amostras. A análise dos dados deve ser feita por análise de variância (ANOVA) e para a comparação das médias das amostras com a do controle é indicado o teste de média de Dunnett.

O Teste de Consumidor ou afetivo (ASTM, 1979; MEILGAARD et al, 1991) é usado entre outros objetivos para o desenvolvimento de novos produtos, durante o trabalho de desenvolvimento de uma nova formulação, sendo que protótipos e produtos concorrentes podem ser usados nestes testes. O teste de aceitabilidade é utilizado

quando se deseja conhecer o comportamento afetivo do consumidor com relação ao produto, usando para esse fim escalas hedônicas que expressam gostar ou desgostar de um produto. Pode-se avaliar a aceitação global ou também a aceitação de atributos do produto. Os resultados devem ser analisados por análise de variância (ANOVA). Havendo diferença significativa entre amostras, recomenda-se o teste de Tukey para determinar quais as amostras que diferem entre si.

O objetivo desse trabalho foi estudar, através de análise sensorial (teste de diferença do controle e teste de consumidor) e análises físicas (medida do *overrun*), a influência e a aceitação de gordura de cupuaçu pura (CP) e desodorizada (CD) em sorvete de chocolate em relação a um padrão (G), e a aceitação de um sorvete de *liquor* de cupuaçu.

2.- MATERIAL E MÉTODOS

2.1.- MATERIAL

Gordura de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) extraída das amêndoas secas não fermentadas fornecidas pela EMBRAPA- Belém, PA, Brasil, e esta mesma gordura de cupuaçu, desodorizada em planta piloto.

Liquor de cupuaçu de amêndoas secas, fermentadas e torradas (provenientes de Tomé Açu e processadas por COHEN, em andamento).

Gordura comercial para uso em sorvetes Glaze e cacau vermelho alcalino fornecidos pela Cargill, Mairinque, SP.

Emulsificante e estabilizante para sorvete da marca Siber, adquiridos no comércio local, assim como os demais ingredientes para formulação dos sorvetes (leite em pó, açúcar).

2.2.- EQUIPAMENTOS

- Planta piloto de extração e refino de óleos com capacidade para 2 litros de óleo por batelada composta por: prensa contínua tipo expeller (KOMET), neutralizador em vidro com camisa de aquecimento e agitação, centrífuga (HEAREUS-SEPATECH- Suprafuge

22), filtro em aço inox a vácuo com aquecimento, desodorizador em aço inox com aquecimento, fluxo de nitrogênio e vácuo acoplados

- Produção do liquor: Moinho de facas ICMA, tipo Rietz, Granutest PRODUTEST; Torrador elétrico PROBAT / WERKE para 250g por batelada, tipo PRE 1 Z; Multiprocessador BRAUN para 250g, Moinho de cilindros PILON, para 1kg por batelada; Prensa hidráulica, para 250g por batelada e capacidade de 60 kgf/cm^2

- Elaboração de sorvete: Homogeneizador Ultra Turrax, Sorveteira MARK INADAL para 3 litros, Freezer 280 Consul.

- Análise: Bloco digestor de proteínas TECHNICON, modelo BD – 40; Destilador de nitrogênio TECNAL, modelo TE – 036; Digestor de fibras FANEN, modelo 170/3.

2.3.- MÉTODOS

Acidez: AOCS Ca 5a-40 (1997)
Índice de peróxido: AOCS Cd 8b-90 (1997)
Índice de Iodo calculado: AOCS Cd 1c-85 (1997)
Composição em ácidos graxos: AOCS Ce 1-62 (1997)
Teor de sólidos por Ressonância Magnética Nuclear: AOCS Cd 16b-93 para gorduras temperáveis (1997)
Umidade – 31.1.02 da AOAC (1997)
Gordura – 31.4.02 da AOAC (1997)
Proteínas – 31.1.08 da AOAC (1997)
Fibras – GOERING & VAN SOEST (1970)
Cinzas – 31.1.04 da AOAC (1997)
Carboidratos – calculado por diferença

2.4.- EXTRAÇÃO DA GORDURA

Amêndoas secas *in natura,* não fermentadas de cupuaçu foram moídas em liqüidificador e a gordura foi extraída a seguir em planta piloto com extrator contínuo tipo expeller. A gordura obtida foi centrifugada (5000 rpm por 5 min), para eliminar os finos e a mucilagem. Finalmente teve lugar a filtração a vácuo a 80°C em filtro de aço inox (capacidade 2 kg).

2.5.- REFINO DA GORDURA

Uma parte da gordura extraída foi submetida às etapas de neutralização e desodorização. Foi realizada a neutralização em planta piloto com soda a 18°Bé a 80°C e posterior centrifugação e filtração dos sabões formados. Esta gordura foi desodorizada a vácuo (8-10 mmHg) durante 1 h a 230°C sob injeção de nitrogênio.

2.6.- OBTENÇÃO DO LIQUOR DE CUPUAÇU

As sementes de cupuaçu (safra 1999), do grupo "Redondo", foram coletadas, fermentadas e secas na Cooperativa Agrícola Mista de Tomé-Açu (CAMTA), Pará. A fermentação foi realizada de acordo com a metodologia descrita por GRIMALDI (1978) citada e adaptada por VASCONCELOS (1999). As amêndoas de cupuaçu foram quebradas em moinho de facas. Os *nibs* foram separados das cascas por peneiragem utilizando *Granutest*. Os materiais retidos nas peneiras passaram por processo de separação manual. A torração dos *nibs* foi efetuada em torrador elétrico, em lotes de 180g, a 150ºC durante 40 minutos. Os *nibs* torrados foram moídos, utilizando multiprocessador e refinados em moinho de cilindros refrigerados, até obtenção da granulometria desejada (20μm) (COHEN, em andamento).

2.7.- PROCEDIMENTO DOS TESTES DE APLICAÇÃO DA GORDURA

O sorvete de chocolate foi produzido na planta piloto do laboratório de leite da FEA, em três bateladas diferentes, com a mesma composição à exceção da gordura. O sorvete de cupuaçu foi produzido em outro dia, com a mesma composição global, substituindo cacau em pó pelo liquor de cupuaçu.

2.7.1.- Composição do sorvete

A composição do sorvete foi cedida por uma firma comercial líder no mercado de gorduras especiais, sendo a mesma usada nos testes de aplicação das suas gorduras em sorveteria. Com estas condições o sorvete obtido pode ser classificado como baixo em gordura (ver Tabela 1).

2.7.2.- Procedimento

Os ingredientes foram pesados e misturados em um recipiente de aço inox e pasteurizados em banho-maria (82° C por 3 min) e a mistura homogeneizada ainda quente. O resfriamento foi feito por imersão dos recipientes em gelo.

A maturação foi realizada em geladeira (6°C por 24 h) e as amostras foram retiradas para medida da densidade da calda (teste de *overrun*). Após maturação, o sorvete foi batido por 25 min na sorveteira, e a temperatura de saída oscilou entre –8°C e –7°C. Novamente uma amostra foi retirada para teste de *overrun*. O sorvete já elaborado foi envasado em potes comerciais de 2L e armazenado em freezer a –18°C para o endurecimento durante 10 dias, até a avaliação sensorial.

Tabela 1. Composição da calda dos sorvetes.

INGREDIENTES	**PESO (%)**	**INGREDIENTES**	**PESO (%)**
Água	58,4	Água	58,4
Açúcar	21,3	Açúcar	21,3
Leite em pó (26% gord.)	13,0	Leite em pó (26% gord.)	13,0
Cacau (verm. Alc.)	3,5	**Liquor de cupuaçu**	
Gordura vegetal	3,2	**(47% gordura)**	6,7
Emulsificante	0,3	Emulsificante	0,3
Estabilizante	0,3	Estabilizante	0,3
Total	100	Total	100

2.7.3.- Análise sensorial

Teste de diferença do controle: são apresentadas quatro amostras ao avaliador, uma delas referenciada como padrão e mais três amostras codificadas com números aleatórios, considerando uma delas o padrão. Os provadores são requisitados para quantificar o grau de diferença das amostras com relação ao padrão, usando para tal fim uma ficha de avaliação.

Teste de consumidor : os consumidores potenciais são requisitados para avaliar cada uma das três amostras apresentadas em uma escala hedônica em função dos atributos, contando com uma ficha de avaliação.

2.7.4.- Análises físicas

Overrun: Baseado em COTTRELL *et al.* (1979), com algumas modificações, pois a medida foi realizada por diferença de densidade entre a calda e o sorvete após o batimento. A densidade do sorvete foi calculada por deslocamento de volume de uma solução supergelada a –5°C. Todas as medidas de densidade foram realizadas em triplicata.

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

3.1.1.- Gorduras

As gorduras testadas experimentalmente na formulação dos sorvetes foram analisadas conforme as tendências comerciais de apresentação técnica de gorduras e os resultados podem ser observados na Tabela 2 . A composição em ácidos graxos encontra-se em GILABERT-ESCRIVÀ *et al. (*2002*).*

UmA gordura própria para sorvete deve possuir alto teor de sólidos a baixas temperaturas, para dar corpo ao produto, e uma fusão gradativa até total derretimento à temperatura corporal, causando uma sensação agradável na boca quando o sorvete é consumido (NORAINI *et al* , 1995).

Pode-se observar na Figura 1 que as duas gorduras de cupuaçu possuem o mesmo comportamento de fusão, não sendo alterada esta propriedade pelo processo de desodorização. A gordura comercial própria para sorvetes (G) possui o mesmo teor de sólidos que a gordura de cupuaçu a 15°C, pois o sorvete é consumido a baixa temperatura, na qual o produto deve se manter firme. Depois ocorre a fusão, abaixo de 35°C, para não deixar sensação residual de cera na boca. A fusão da gordura de cupuaçu é um pouco diferente quando comparada à da gordura comercial, pois funde-se mais intensamente entre 25 e 35°. Esta fusão intensa deixa uma sensação de frescor na boca, o que faz com que os produtos sejam mais "refrescantes". A temperaturas inferiores a 15°C, o teor de sólidos de CP e CD é maior, comportando-se como uma gordura mais dura, porém a fusão segue o mesmo padrão plástico que as

gorduras comerciais. Assim, considera-se que a aplicação de gordura de cupuaçu, tanto pura como desodorizada é adequada para sorvetes.

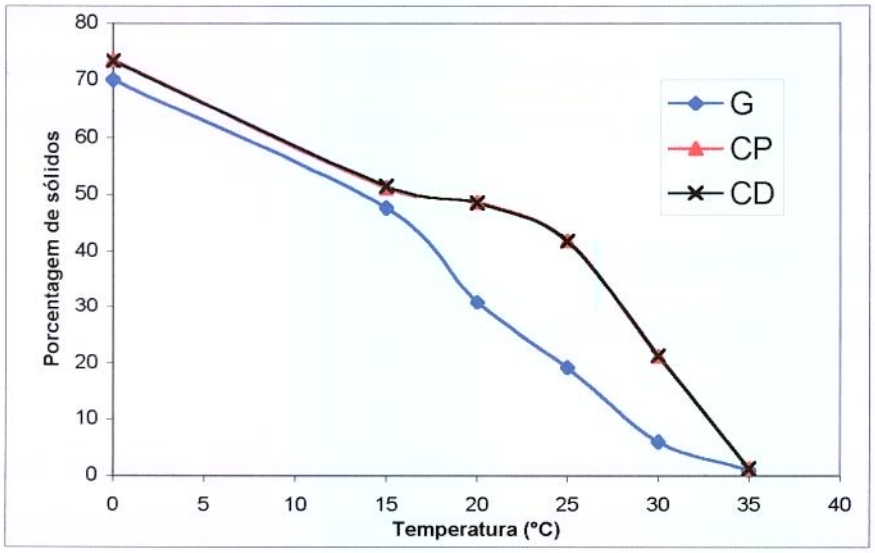


Figura 1. Curva de sólidos das três gorduras aplicadas (CP,CD,G)

3.1.2.- *Liquor* de cupuaçu

O *liquor* de cupuaçu utilizado foi preparado e caracterizado (Tabela 3) por COHEN (en andamento). A diferença fundamental entre o liquor de cupuaçu (LCU) e o liquor de cacau (LCA) encontra-se no teor e na composição da gordura. O LCU é mais rico em gordura, e além disso, como diferença fundamental na composição da gordura de cupuaçu, encontramos maior teor de ácido araquídico e menor de ácido palmítico que na manteiga de cacau (GILABERT-ESCRIVÁ, 2002). Como conseqüência, o valor calórico do liquor de cupuaçu é maior que o de cacau. O LCU foi prensado para retirada do excesso de gordura até obter 47% de matéria graxa, com o intuito de igualar a composição global do sorvete, em termos de gordura (7,2%) e de sólidos totais (41,3%), sem necessidade de adição de açúcar (21,4%).

Tabela 2. Caracterização e composição em ácidos graxos das gorduras experimentais e o padrão comercial

	CP	CD	G
AGL (%)	0,475	0,25	0,30
POV (meq/kg)	1,41	1,51	0,67
Umidade (%)	Isento	Isento	Isento
Índice de Iodo	44	45	72
Ponto Fusão (°C)	34	34	30,5
Composição em Ácidos graxos (% m/m)			
C16:0	7,26	6,82	11,27
C18:0	35,34	34,10	9,04
C18:1	39,92	41,32	45,31
C18:1t	-	-	26,87
C18:2t	-	-	4,11
C18:2	3,42	3,76	2,64
C20:0	11,57	11,57	-
C18:3	0,56	0,54	-
C22:0	1,49	1,89	0,75
Cor Lovibond (5"1/4)	31,4Y/4,2R	17,5Y/6,7R	7,5Y/0,8R

CP = gordura experimental (Cupuaçu Pura)
CD = gordura experimental (cupuaçu Desodorizada)
G = gordura padrão (Glaze, gordura hidrogenada para sorvetes)

Tabela 3. Caracterização físico-química do *liquor* de cupuaçu e do cacau em base seca

Componente (%)	Liquor de cacau (%)	*Liquor* de cupuaçu (%)
Gordura (%)	53,5	65,77
Proteínas (%)	11,5	9,27
Fibras (%)	4,8	7,14
Cinzas (%)	2,1	2,28
Carboidratos (%)	28,1	15,54

Fonte: COHEN, *en andamento*.

3.2.- ANÁLISES DOS SORVETES

Foram utilizadas três gorduras diferentes para o sorvete de chocolate, uma comercial específica para sorvete (G), gordura de cupuaçu desodorizada (CD) e gordura pura de cupuaçu filtrada (CP). Para elaboração do sorvete de *liquor* de cupuaçu foi substituída a gordura e o pó de cacau pelo liquor de cupuaçu (47% gordura). A composições genéricas do sorvete de chocolate e do sorvete de *liquor* de cupuaçu está apresentada na Tabela 1.

3.2.1.- Análise sensorial do sorvete.

Os alimentos em geral devem possuir características sensoriais agradáveis ao paladar. Os elementos primários do ponto de vista sensorial são: cor, sabor e odor. Para completar o aspecto sensorial dos alimentos é necessário adicionar um elemento que origina a aparência e a forma do produto, a textura (SONE, 1972).

A análise sensorial foi realizada com o objetivo de determinar e identificar as possíveis diferenças existentes entre os sorvetes pelo uso de três gorduras diferentes. Foram realizadas dois tipos de análises (diferença do controle e teste afetivo de consumidor), sendo a avaliação dos resultados feita através da ANOVA. Nas duas análises foram encontradas dificuldades tanto no momento de padronizar a apresentação da amostra, como no fato de que ao longo do teste a textura das amostras foi se alterando.

3.2.1.1.- *Teste de diferença do controle do sorvete de chocolate*

O teste foi realizado com ajuda da ficha apresentada na Figura 2. Após análise da variância (ANOVA) dos resultados da aplicação do teste de diferença do controle dos três tipos de sorvete (Tabela 4) observou-se que existe diferença significativa ($\alpha \leq 0,05$) entre pelo menos duas amostras testadas, pois o F calculado (30,07) é maior que o F Tabelado (3,19).

Foi realizado um teste de diferença de médias (Dunnet para $p \leq 0,05$) para determinar quais amostras são diferentes. A mínima diferença significativa (mds) é de 0,78. As médias obtidas pelos sorvetes elaborados com as três gorduras, em relação à

escala da ficha de análise de diferença do controle foram: 1,64 para G; 2,48 para CD e 4,64 para CP. Após calcular a mds (0,78) pelo teste de Dunnett a 5% concluiu-se que o sorvete elaborado com gordura de cupuaçu pura difere significativamente (5%) dos outros dois sorvetes.

Tabela 4. ANOVA do teste de diferença do controle para sorvete de chocolate formulado com três gorduras diferentes (5% de significância).

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*SQ*	*Fcalculado*	*Valor -P*	*F Tabelado*
Provadores	110,19	24	4,59	2,31	0,0067	1,75
Gorduras	119,76	2	59,88	**30,07**	3,42E-09	3,19
Erro	95,57	48	1,99			
Total	325,52	74				

Já os sorvetes elaborados com G e com CD diferem em muito menor grau, sendo que esta diferença pode não existir realmente já que o grupo de provadores não é treinado e há uma leve diferença significativa entre provadores ($p \leq 0,05$), refletida no ANOVA.

3.2.1.2.- *Teste de consumidor do sorvete de chocolate*

O teste de consumidor foi realizado por 40 provadores (faixa etária 20 a 50 anos) com auxílio da ficha correspondente (Figura 3). Foram calculados valores de ANOVA ($\alpha \leq 0,05$) para cada atributo em separado. Observou-se em todos os atributos que há uma diferença significativa leve para os provadores. Este fato pode ser devido a um diferente uso da escala e também ao fato de que, dentro da diferença existente entre os sorvetes, houve preferência clara de alguns provadores por sorvetes diferentes.

Cada um dos atributos pesquisados (aparência, impressão geral, sabor e textura) foi analisado com ajuda do ANOVA ($\alpha \leq 0,05$) em separado. O atributo que realmente foi descrito como diferente foi o sabor. Este sabor foi definido como estranho, sabor residual sob o ponto de vista negativo. Já os provadores que consideraram o sabor como bom, descreveram-no como frutal, fresco ou alcoólico.

No histograma correspondente ao atributo sabor (Figura 4) pode ser observado que o sorvete menos preferido foi aquele elaborado com gordura de cupuaçu pura, sendo o mais preferido aquele elaborado com a gordura comercial. Porém o sorvete

elaborado com CD também teve uma boa aceitação em termos de sabor. A alternativa para o processamento de sorvete com gordura de cupuaçu pura é a informação ao consumidor da composição, fazendo com que as pessoas afins ao gosto do cupuaçu sejam grandes consumidores em potencial.

Os resultados do teste de consumidor aplicado no sorvete de chocolate são os apresentados a seguir na Tabela 5. Em geral pode-se dizer que o sorvete experimental elaborado com a gordura CD foi amplamente aceito pelos consumidores, ainda que seja detectado pelos consumidores como diferente do padrão. Os valores de aceitação são muito altos para todos os atributos, sendo a menor porcentagem de aceitação de 72,5%. Como fato principal pode-se destacar que quando os provadores foram questionados sobre a impressão geral acerca deste produto (CD), a rejeição foi de 2,5%.

FICHA DE APLICAÇÃO DO TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE

Nome _____ Data:_____

Você está recebendo uma amostra padrão (P) de sorvete de chocolate e 3 amostras codificadas. Prove a amostra padrão e em seguida, prove cada uma das amostras codificadas e avalie, na escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em termos globais, da amostra padrão.

0 = nenhuma diferença
1
2 = ligeira diferença
3
4 = moderada diferença
5
6 = muito diferente
7
8 = extremamente diferente

Amostra	Grau de diferença
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários: _____

Figura 2. Ficha de aplicação do teste de diferença do controle

ANÁLISE SENSORIAL – SORVETE DATA:
Nome: _____ Idade: _____

1) Você está recebendo três amostras codificadas de sorvete de chocolate. Avalie a aparência das amostras e utilizando a escala abaixo indique o quanto você gostou ou desgostou da APARÊNCIA das mesmas:

9 – gostei muitíssimo
8 – gostei muito
7 – gostei moderadamente
6 – gostei ligeiramente
5 – não gostei, nem desgostei
4 – desgostei ligeiramente
3 – desgostei moderadamente
2 – desgostei muito
1 – desgostei muitíssimo

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

2) Agora prove, por favor as amostras da esquerda para a direita e, utilizando a escala acima indique o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra de uma FORMA GERAL

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

3) Prove as amostras da esquerda para a direita e, utilizando a escala acima indique o quanto você gostou ou desgostou do SABOR de cada amostra

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

4) Prove as amostras da esquerda para a direita e, utilizando a escala acima indique o quanto você gostou ou desgostou da TEXTURA de cada amostra

amostra	valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comente o que você mais gostou e o que menos gostou em cada amostra:

Amostra	**mais gostou**	**menos gostou**
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

Figura 3. Ficha de aplicação do teste de preferência de sorvete de chocolate.

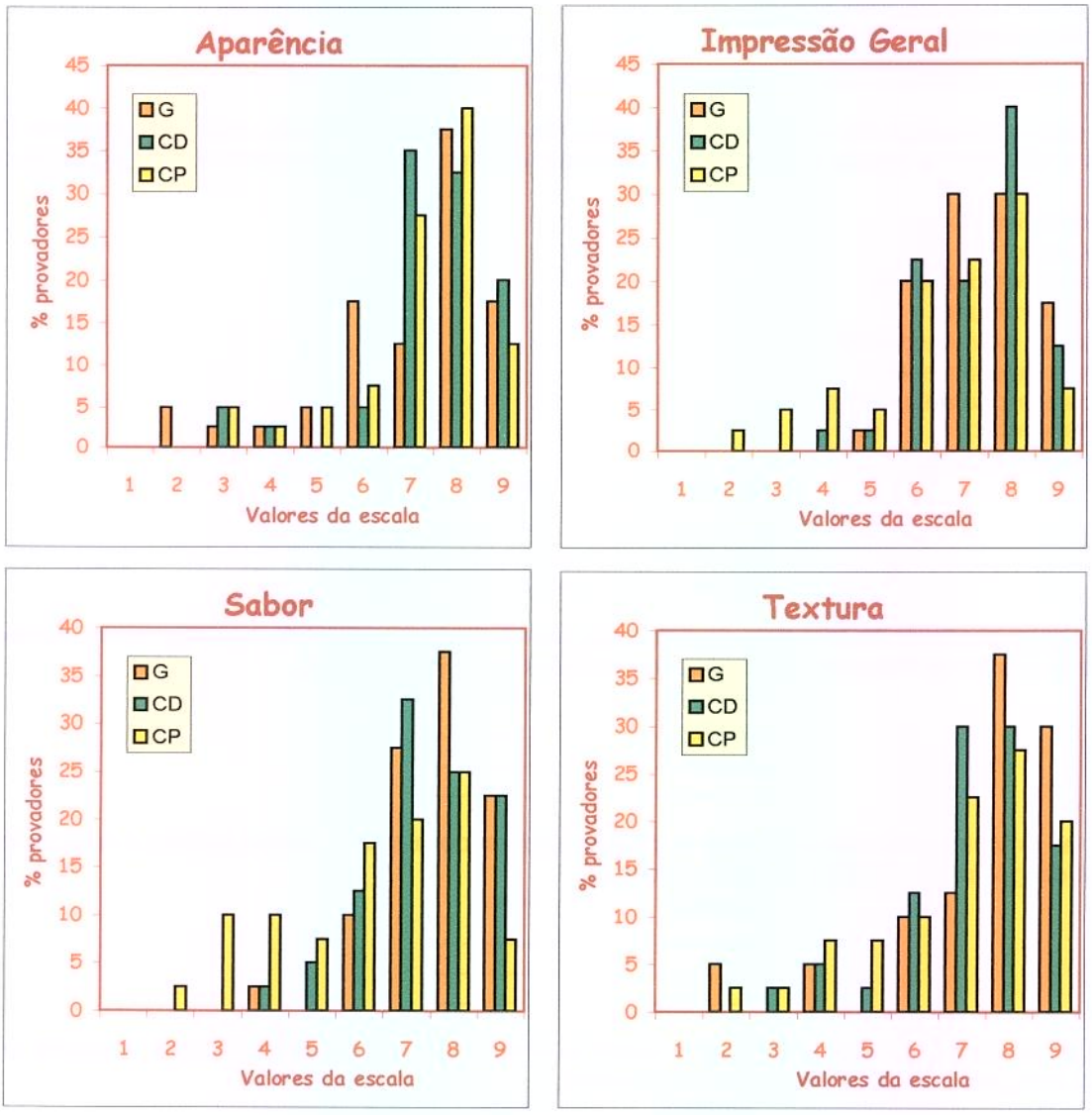


Figura 4. Histogramas referentes aos resultados obtidos do teste de consumidor para sorvete de chocolate formulado com gordura comercial (G), gordura de cupuaçu desodorizado (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP).

O sorvete elaborado com a gordura de cupuaçu pura (CP) foi bem aceito em geral. Como no caso da CD, pode-se considerar que a gordura de cupuaçu pode ser aplicada de forma satisfatória em sorvete. Se observarmos o valor referente à aceitação e rejeição do atributo sabor, vemos que os resultados não foram satisfatórios. Isto foi devido ao sabor residual gerado pela gordura pura de cupuaçu. Este fato deveria ter

sido esclarecido aos provadores pois estes depararam-se com um sabor estranho para um sorvete de chocolate. A presença deste sabor residual foi determinante na aceitação do sorvete elaborado com CP quando comparado aos outros dois tipos. Mesmo assim, a formulação foi aceita por 52,5% dos provadores em termos de sabor e por 60% em impressão geral.

Tabela 5. Porcentagens de consumidores que aceitaram e rejeitaram cada amostra elaboradas com gordura comercial (G), gordura de cupuaçu desodorizada (CD) e gordura de cupuaçu pura (CP).

	Atributos			
	Aparência	**Impres. Geral**	**Sabor**	**Textura**
Aceitação	**%nota 7+8+9**			
G	67,5	77,5	87.5	80.0
CD	87,5	72,5	80.0	77.5
CP	80,0	60,0	**52.5**	70.0
Rejeição	**%nota 1+2+3+4**			
G	10,0	0	2,5	10,0
CD	7,5	2,5	2,5	7,5
CP	7,5	15,0	22,5	12,5

Fez-se necessário a elaboração de um sorvete de cupuaçu, associado à informação ao consumidor sobre a origem da matéria prima. Este teste foi efetivado para definir se o problema da sensação de sabor estranho era real ou se realmente se tratava de um sabor desagradável.

3.2.1.3.- *Teste de consumidor do sorvete de liquor de cupuaçu*

O teste de consumidor foi realizado por 38 provadores (faixa etária 20 a 50 anos) com auxílio da ficha correspondente (Figura 3). Na ficha avaliou-se três atributos do sorvete (aparência, sabor e textura) e com questionamento sobre a impressão geral acerca do sorvete. Como pode ser observado no histograma de resultados sensoriais, o sorvete foi totalmente aceito em relação ao teste realizado.

Analisando a Figura 5, o atributo mais aceito foi a aparência, no qual 95% dos provadores responderam com notas entre 7 e 9, consideradas como ótimas. No caso da textura este valor diminuiu para 89% e para o sabor para 87%. Se analisarmos a impressão geral que o sorvete causou nos avaliadores, 89% consideraram-no na escala

entre gostei moderadamente (nota 7) e gostei muitíssimo (nota 9). O sabor foi o atributo menos apreciado devido, sobretudo, ao sabor residual amargo do cupuaçu.

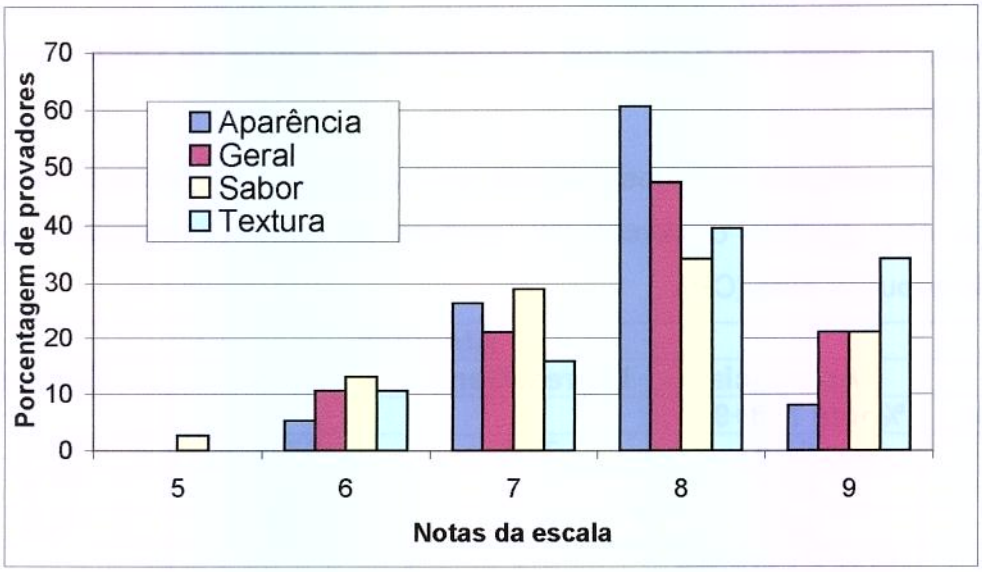


Figura 5. Histograma referente aos atributos avaliados no teste de consumidor para sorvete de cupuaçu formulado com liquor de cupuaçu parcialmente desengordurado e sem adição de gordura hidrogenada.

3.2.2.- Cálculo do *overrun*

A densidade da calda e do sorvete foram calculadas em função do peso de um volume conhecido. Para a medida da densidade do sorvete foi preparada uma solução supergelada (-5°C) com álcool e água para evitar o derretimento do sorvete ao contato com o líquido.

Conforme observado na Tabela 6, os sorvetes apresentaram baixos valores de overrun, não existindo diferença significativa (Tukey $P<0.05$) entre os três produtos. Pela definição de *overrun*, a quantidade de ar incorporado pelo produto foi pequena, causando como conseqüência problemas de dureza no sorvete. A legislação não determina níveis máximos de densidade, somente o mínimo possível para não ser considerado fraudulento (0,475 g/mL), pelo que o sorvete elaborado entra nos parâmetros legais. Considerando que a medida foi realizada na saída da sorveteira, podemos intuir que os problemas para o baixo rendimento estejam na sorveteira, na homogeneização da amostra ou inclusive na formulação.

Segundo MARSHALL & ARBUCKLE (1996) a composição média de um sorvete consta de: 12% de gordura (mínimo de 8% e máximo de 16%), e um total de sólidos na fórmula de 42,25% (mínimo de 39,5 e máximo de 46,7%). A composição usada para o teste difere bastante do ótimo recomendado pela bibliografia para elaboração de sorvetes. O sorvete experimental consta de: 7% de gordura, 21,4% de açúcar e total de sólidos de 41,3%. A gordura não é o componente majoritário do sorvete, porém uma pequena quantidade de gordura pode influenciar muito nas características físicas e sensoriais do produto. Uma quantidade mínima de gordura é necessária pois os glóbulos de gordura concentram-se na superfície das células de ar incorporadas durante o batimento e congelamento. Ao aumentar o teor de gordura, diminui o tamanho dos cristais de gelo, pois a gordura ocupa o espaço que os cristais ocupariam ao crescerem. Como desvantagens, quanto maior o teor de gordura, maior o teor calórico e maior o preço. Comercialmente o teor de gordura está na faixa de 10-12%. Porém a legislação brasileira classifica o sorvete de creme como produto elaborado basicamente com leite e/ou derivados lácteos e/ou gorduras comestíveis, sendo que o teor de gordura láctea deve ser superior a 3% e o total de gordura maior de 8% (BRASIL, 1999). Portanto o sorvete elaborado poderia ser rotulado como "baixo em gordura".

Os sólidos totais presentes no sorvete substituem a água da mistura, aumentam o valor nutritivo e melhoram a textura e o corpo do produto final, fato especialmente certo quando nos referimos a carboidratos, lactose ou ovos. Se o teor de sólidos totais for muito elevado (40-42%), podemos obter um sorvete pesado, o que pode ter acontecido no nosso caso, pois o *overrun* foi considerado baixo, porém esse adjetivo não foi usado por nenhum provador. Ao mesmo tempo se o teor de açúcar for elevado (>20%), como é o caso do sorvete experimental (21,4%) diminui a aeração do produto (fato que justificaria também o baixo valor de *overrun*) e aumenta o tempo de congelamento (MARSHALL & ARBUCKLE, 1996)

Já os sólidos não gordurosos (lactose e açúcar principalmente) aumentam a viscosidade, dando corpo ao produto e aumentam a resistência ao derretimento. Porém diminuem o ponto de congelamento. A concentração de açúcar varia entre 12-20%,

mas o melhor resultado observa-se com 14-16% de açúcar. Quando os sólidos totais são superiores a 42% o sorvete é considerado pegajoso (REVILLA, 1971). Segundo JUDKINS & KEENER (1969) o teor de açúcar no sorvete de chocolate deve ser maior que em outros tipos de sorvetes, e o valor médio recomendado está ao redor de 16%.

Tabela 6. Valores de densidade e *overrun* dos sorvetes elaborados com as três gorduras e com o liquor de cupuaçu.

Gordura	Densidade Calda (g/mL)	Densidade Sorvete (g/mL)	*Overrun* (%)
Cupuaçu pura (CP)	1,043	0,823	21 %
Cupuaçu desodorizada (CD)	1,045	0,837	20 %
Comercial (G)	1,033	0,834	19 %
Liquor de cupuaçu	1,180	0,800	32 %

Embora tenhamos optado pela formulação adotada como formulação experimental de uma empresa líder no setor de gorduras especiais, considerando todas as referências consultadas, a formulação não foi a mais adequada, fator pelo qual justificamos o baixo valor de *overrun* obtido.

O sorvete elaborado posteriormente, substituindo o pó de cacau por liquor de cupuaçu, mantendo a mesma composição, permaneceu na sorveteira por mais tempo (30 min) e os valores de *overrun* foram muito maiores, ao redor de 32%. Além disso, a densidade da calda obtida após maturação foi maior, possivelmente devido ao melhor resfriamento após homogeneização. Em conseqüência podemos justificar também os baixos valores de *overrun* pela falta de batimento do sorvete de chocolate e provavelmente também por resfriamento mais demorado após homogeneização.

4.- CONCLUSÕES

O resultado foi muito satisfatório, sendo amplamente aceito em teste sensorial de consumidor o sorvete elaborado com gordura de cupuaçu desodorizada. O sorvete com gordura de cupuaçu pura também foi bastante aceito, à exceção do atributo sabor.

Pode-se concluir que a gordura de cupuaçu em geral pode ser considerada um bom ingrediente na fabricação de sorvetes, com a vantagem de não conter isômeros *trans.*, Assim sugerimos que a gordura de cupuaçu em estado puro seja aplicada, fornecendo as informações de composição e os apelos nutricionais e ecológicos aos provadores.

As vantagens da gordura de cupuaçu são ancoradas em atributos como orgânica, nativa da Amazônia, natural não hidrogenada e portanto livre de *trans*. Desta forma os provadores seriam influenciados pelos fatores positivos do novo produto.

O sorvete de *liquor* de cupuaçu foi muito bem aceito. Os consumidores foram informados da presença de cupuaçu e a influencia dos atributos do cupuaçu foi clara. O sabor considerado como estranho para os provadores de sorvete de chocolate poderia ser considerado como sabor agradável, se o consumidor fosse informado antes do teste sobre a presença de gordura de cupuaçu na composição.

Agradecimentos

À FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida, à (CPATU-EMBRAPA, Belém, PA, Brasil) pela colheita e envio das sementes de cupuaçu, ao Lab. de Leites e derivados do DTA pelo uso da sorveteira, à Cargill pela formulação, a gordura e o chocolate, a Danisco-Cultor pelos ingredientes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANONIMO. Sorvetes, un Mercado sempre pronto para crescer com inovações. **Food Ingredients. 15**(11): 42-48, 2001.
2. AOAC - **Official Methods of Análisis of Association of Offcial Analytical Chemist's.** Arlington: Ed. HELRICH, k. 1997.
3. AOCS – **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society.** Champaign, 5rd Ed., 1997.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Análise sensorial dos alimentos e bebidas – Terminologia** – NBR 12806. SP. 1993.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Manual of consumer sensory evaluation**. STP 682. Philadelphia. 1979.
6. BLENDFORD,D.E. Reaching saturation point. **Food Flavorings, Ingredients, Packaging and Processing, 9**(10):59-63, 1987.
7. BRASIL, Ministério da saúde. Agência Nacional de vigilância sanitária. **Portaria n.379, de 26 de abril de 1999**. Regulamento técnico referente a gelados comestíveis, preparados, pós para preparo e bases para gelados comestíveis. Diário Oficial da União, 29 abril 1999. Seçaõ 1.
8. CÂNDIDO, L.M.B.; CAMPOS, A.M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos**. São Paulo: Livraria Varela. 1996. 400p.
9. CAVALCANTE, P.B. Frutas comestíveis da Amazônia., Belem: Ed. CEJUP. 5ª ed. 1991. 279 pp.
10. COHEN, K.O. **Estudo do processo de temperagem de produtos análogos ao chocolate elaborado a partir das sementes de cupuaçu *Theobroma grandiflorum* Schum.) fermentadas e secas.** Tese (Doutorado) – FEA – UNICAMP. *Em andamento.*
11. COTTRELL, J.I.L.; PASS, G.;PLILLIPS, G.O. Assessment of polysaccharides as ice-cream stabilizers. **Journal of Science of Food and Agriculture.** v.30, n.11, p 1085-1088. Nov. 1979.
12. DZIEZAK, J.D. Fats, oils and fat substitutes. **Food Technology, 43**(7):66-74. 1989.
13. GILABERT-ESCRIVÁ, M.V.; GONÇALVES, L.A.G.;SILVA, C.R.S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behavior of fats from seeds of

Brazilian Amazonian *Theobroma* species. **Journal of the Science of Food and Agriculture,** disponível em: http://www.wiley.co.uk/sci

14. GOERING, H.K.; VAN SOEST, P.J. Forage fiber analysis. **Agriculture Handbook n.375.** (1970)
15. HOMMA, A.K.O. Cupuaçu: potencialidade de Mercado, algumas especulações. In: **I Workshop sobre as culturas de cupuaçu e pupunha. Anais.** Manaus. EMBRAPA-CPAA. p.170. 1996.
16. JUDKINS, H.J.; KEENER, H.A. **La leche, su producción y procesos industriales**. Trad. Alfonso Vasseur Walls. 3 ed. San Jose: Ed Compañía Editorial Continental, 1969.
17. MARSHALL, R.T.; ARBUCKLE, W.S. Ice Cream. New York: ITP International Thomson Publishing, Chapman & Hall,. 5 ed. 1996. 349 p.
18. MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory Evaluation Techniques.** Florida: CRC Press. 2. ed. 1991. 354p.
19. NAZARÉ, R.F.R. Processos agroindustriais para o desenvolvimento de produtos de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum),* **I Seminário Internacional sobre pimenta-do-reino e cupuaçu. Anais.** Belém. 1996.
20. NORAINI, I.; EMBONG, A.; AMINAH, A.; MdALI, A.R.; CheMAIMON, C.H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat and low melting milk fat fraction. **Fat Sci. Technol. 9**(7/8):253-260, 1995.
21. PATERSON, H.B.W. **Hydrogenation of fats and oils.** London: Aplied Science Publishers, 1983. 310p.
22. PLUG, H.; HARING, P. The role of ingredient-flavor interactions in the development of fat free foods. **Trends in Food Science and Technology. 4**(50):150-152. 1993.
23. REVILLA, R. **Tecnología de la leche. Procesamiento, manufactura y análisis**. 3 ed México, DF: Ed. Herrero Hermanos Sucesores, S.A.. 1971. 160 p.
24. SONE, T. Consistency of foodstuffs. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. 1972. 88 p.
25. VASCONCELOS, M.A. **Transformações físicas e químicas durante a fermentação de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum,* Schum.).** Dissertação (Mestrado). FEA. UNICAMP. 1999.

26. VENTURIERI, G.A. Composição do chocolate caseiro de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*, Schum.). **Acta Amazônica**. **18**(1/2):3-8. 1988.
27. VENTURIERI, G.A.; RONCHI-TELES, B.; FERRAZ, I.D.K.; LOURDE, M. and HAMADA, N. **Cupuaçú: A espécie, sua cultura, usos e processamento.** Belem: Clube do Cupu, 1993. vii+108pp.
28. VENTURIERI, G.A. 1998. Base de dados do cupuaçu. Internet: http://www.ufpa.br/centros/ccb/citogenetica/cupu , 22/11/1998.

CAPÍTULO 7

COMPORTAMENTO DE CRISTALIZAÇÃO ESTÁTICA DE GORDURAS BRASILEIRAS (GÊNERO *THEOBROMA* E *HERRANIA*).

Maria Victoria Gilabert-Escrivá; Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Luiz Antônio Gioielli, Rosana Cavaletti Nogueira, Renato Grimaldi.

Artigo em fase de tradução, com o objetivo de envio à revista JAOCS (Champaign, Illinois).

COMPORTAMENTO DE CRISTALIZAÇÃO ESTÁTICA DE GORDURAS BRASILEIRAS (GÊNERO *THEOBROMA* E *HERRANIA*).

RESUMO

Foram estudados os padrões de cristalização estática de oito gorduras extraídas de: *Theobroma cacao L., T. speciosum, T. sylvestre, T. bicolor, T. subincanum, T. grandiflorum, T. obovatum* e *Herrania mariae*, todas elas nativas da Amazônia brasileira. As análises cristalográficas destas gorduras foram realizadas através de duas técnicas complementares, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia de luz polarizada (PLM). As gorduras cristalizaram-se de forma estática durante 48h a duas temperaturas (25 e 29°C). A cristalização foi observada claramente para todas as espécies à 25°C, porém nem todas as gorduras cristalizaram-se à 29°C por 24h. Somente o *T. bicolor* mostrou tendência de cristalização clara e uniforme, possivelmente do tipo ß´ à 25°C e do tipo ß à 29°C. Porém, a simples observação dos cristais por PLM não permite identificar as formas polimórficas. As gorduras de *T. speciosum* e *T. sylvestre* cristalizaram-se de forma rápida originando pequenos cristais enquanto que as de *T. cacao, T. subincanum, T. grandiflorum* e *T. obovatum* seguiram todas os mesmos padrões gerais de cristalização, com cristais médios possivelmente de tipo ß´ e ß. A gordura de *Herrania mariae* cristalizou-se de uma forma completamente diferente, originando grandes cristais, o que pode ser relacionado ao fato de pertencer a outro gênero. Ambas as técnicas demonstraram ser complementares, corroborando e esclarecendo resultados, pois no caso da *Herrania mariae*, o comportamento observado por DSC foi parecido ao do *T. grandiflorum*, e através de PLM observou-se uma cristalização diferente.

Palavras chave: cristalização, *Theobroma*, PLM, DSC, gorduras.

ABSTRACT

Crystallisation trends of eight fats extracted from *Theobroma cacao L., T. speciosum, T. sylvestre, T. bicolor, T. subincanum, T. grandiflorum, T. obovatum* and *Herrania mariae*, all of them natives of Brazilian Amazonian, were performed. Crystallographic analysis of thes fats was done by means of two complementary techniques like differential scanning calorimetry (DSC) and polarised light microscopy (PLM). Fats crystallised in static way during 48h at two temperatures (25° and 29°C). At 25°C crystallisation was clearly observed for all the species. However at 29° only *T. bicolor* showed clear and complete crystallisation (possibly ß´ type at 25°C and ß at 29°C). *T. sylvestre* and *T. speciosum* had a very fast crystallisation (small crystals) and *T. cacao, T. grandiflorum, T. subincanum* and *T. obovatum* followed the same main trends (possibly crystals type ß´ and ß medium size). *Herrania* fat crystallised in completely different way, producing big size crystals. This fact could be related to the fact of this specie belongs to other genus. DSC and PLM showed as complementary techniques in order to asses and elucidate some results, because of *Herrania* and *T. grandiflorum* showed same behaviour in DSC analysis, however in PLM analysis was clearly different.

Key-words: crystallisation, *Theobroma*, PLM, DSC, fats.

1.- INTRODUÇÃO

As gorduras cristalizam-se formando uma rede com características que dependem de sua composição. A estrutura cristalina desta rede determina as propriedades funcionais da gordura: dureza, espalhabilidade, perfil de fusão, arenosidade e resistência ao calor entre outras. Por exemplo, margarinas com cristais β de grande tamanho apresentam textura arenosa. Com alto teor de sólidos os cristais β podem formar uma rede muito forte, dando lugar a uma margarina dura e quebradiça. Com baixo teor de sólidos os cristais grandes não podem incorporar o óleo líquido (como os pequenos fazem) e o produto torna-se oleoso (POSTMUS *et al.*, 1989).

A tendência de cristalização está relacionada à composição em ácidos graxos e, conseqüentemente com os triacilglicerídeos (TAG) que estes formam, sobretudo na fração de maior ponto de fusão (IDRIS *et al.*,1996).

Formas polimórficas são fases sólidas que possuem a mesma composição química, porém com diferentes estruturas cristalinas. Os triacilglicerídios sofrem transformações de fase sólido-líquido nas temperaturas de processo e na temperatura do corpo, fato desejável para muitas gorduras usadas como ingredientes em alimentos. Devido ao seu alto grau de complexidade, os TAG podem empacotar-se em diversas estruturas cristalinas, cada uma delas com propriedades funcionais diferentes (GERMAN & SIMONEAU, 1998). As principais formas cristalinas (Tabela 1) são: α, β' e β, sendo que a forma β é a mais densamente empacotada e mais estável, implicando em maior consistência e maior ponto de fusão.

Tabela 1. Características de formas polimórficas de gorduras.

Características	**Forma α**	**Forma β'**	**Forma β**
Empacotamento da cadeia carbônica	Hexagonal	Ortorrômbico	Triclínico
Espaçamentos curtos	4,2 A	3,8 e 4,2 A	4,6 A
Densidade	Menor	Intermediária	Maior
Ponto de fusão	Menor	Médio	Maior

Fonte: SIMÕES & GIOIELLI (1999.)

Assim, WIEDERMANN (1978), citado por POSTMUS *et al.* (1989), classificou as diferentes gorduras e óleos com relação à sua tendência de cristalização. Em geral, acredita-se que a uniformidade no comprimento da cadeia dos ácidos graxos promove a formação de cristais β. Além disso, a posição do ácido graxo no triacilglicerídeo é importante. Quando o TAG é assimétrico fomenta-se a cristalização em β' enquanto que a cristalização em β é própria de gorduras ricas em TAG simétricos, como é o caso da manteiga de cacau, soja, milho e girassol, entre outras. Os componentes minoritários destas gorduras também exercem importante papel na cinética de cristalização, sobretudo quando se trata de componentes polares (MARANGONI & HARTEL, 1998).

As primeiras aplicações da microscopia na área de óleos e gorduras foram de natureza analítica. A identificação de formas cristalinas próprias de cada gordura foi largamente usada na detecção de adulterações de banha com sebo ou gorduras hidrogenadas (SUTTON *et al.*, 1940; WILLIAMS, 1966, citados por BERGER *et al.*, 1979). Desde os anos 60 a caracterização e identificação de uma grande quantidade de lipídeos tem sido obtida por medidas realizadas em microscópio a temperaturas determinadas (SCHMID *et al.*, 1965; BERGUER *et al.*, 1979). As gorduras são formadas por uma fase líquida inclusa dentro de uma matriz cristalina. As pesquisas tentam conhecer a estrutura desta matriz assim como o seu comportamento nas condições de processamento e estocagem, e principalmente a influência na funcionalidade da gordura. A luz polarizada permite distinguir as fases sólida e líquida, pois o material sólido cristalizado é normalmente anisotrópico e, portanto, bi-refringente enquanto que o óleo líquido é isotrópico. Muitas questões de textura, mudanças de textura e funcionalidade têm sido resolvidas com o auxílio da microscopia, freqüentemente em combinação com técnicas reológicas, cristalográficas e calorimétricas. GRIMALDI (2000) estudou a influência dos parâmetros de interesterificação de óleo de palma e palmiste no seu comportamento de cristalização através de microscopia de luz polarizada.

Neste trabalho foram estudadas as gorduras de oito espécies brasileiras de *Theobroma*: *Theobroma cacao* L.; *T. speciosum; T. bicolor; T. subincanum; T. grandiflorum; T. sylvestre; T. obovatum; T. microcarpum* e espécies relacionadas *Herrania mariae*. Essas gorduras são interessantes pelo seu potencial tecnológico, como alternativas à manteiga de cacau, como fonte potencial de ácidos graxos específicos, como behênico ou araquídico para determinados usos em gorduras de baixo teor calórico ou para uso como gorduras especiais livres de *trans* na indústria alimentícia. Estas espécies são nativas da amazônia e portanto, têm grande potencial de produção em áreas atualmente com carências de investimentos (GILABERT-ESCRIVÁ *et al.* 2002).

O objetivo do trabalho foi estudar a cristalografia através de PLM das gorduras referidas anteriormente, assim como relacioná-la aos dados obtidos por DSC nas mesmas condições.

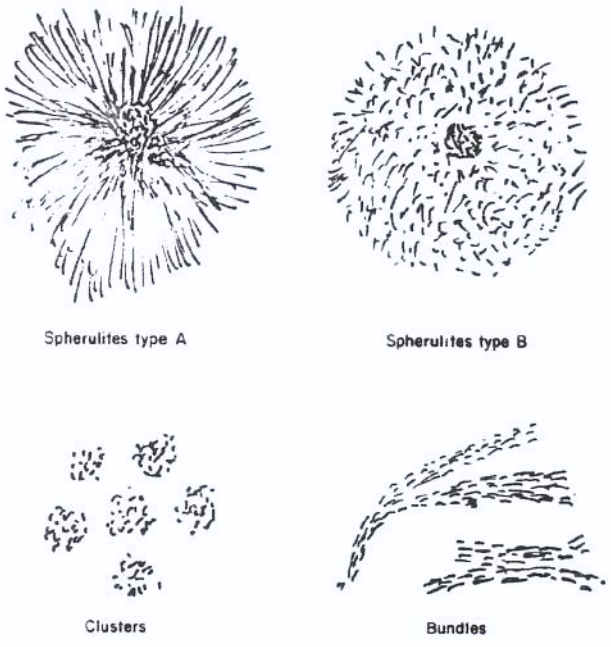


Figura 1. Tipos de cristais observados em cristalização de gorduras.

Fonte: MEARA (1980).

2.- MATERIAL E MÉTODOS

2.1.- MATERIAL

Gorduras de: *Theobroma cacao* L., *T. speciosum, T. bicolor, T. subincanum, T. grandiflorum, T. sylvestre, T. obovatum* e *Herrania mariae*. Estas gorduras foram extraídas com éter de petróleo, a partir de sementes liofilizadas.

2.2.- MÉTODOS

2.2.1.- Análise microscópica dos cristais

Preparação das lâminas

As amostras foram aquecidas até 60-70°C em forno de microondas para completa fusão dos cristais. As lâminas para microscopia foram colocadas sobre a placa de aquecimento (Thermal Microscope Stage, série TS-4 da PHYSITEMP INSTRUMENTS), regulada a 50°C, acoplada a um banho (Themo Bath, modelo TB-85, Shimadsu Corporation, Japan), durante 5 minutos para estabilizar a temperatura. Depois as amostras foram colocadas usando um capilar sobre a lâmina (1gota $\approx$ 12μg) e espalhadas com ajuda da lamínula, com inclinação aproximada de 45° e cristalizadas durante 48h em estufa nas temperatura de análise (25 e 29°C durante 48h).

Visualização dos cristais

Através de um microscópio de luz polarizada (Olympus System Microscope, Modelo BX da Olympus America Inc.) foram observados os cristais com diferentes aumentos, em função do tamanho e da nitidez dos cristais (40X e 100X). A lâmina foi mantida a mesma temperatura de cristalização durante a observação, por se encontrar sobre o suporte da placa de aquecimento.

Gravação das imagens

A imagem foi digitalizada no computador através do programa Image Pro-Plus para Windows, versão 1.3.2 (Media Cybernetics), com auxílio de uma placa de captura de imagem instalada no computador. Usando uma câmara de vídeo colorida (Hyper HAD, modelo DXC-107 A da Sony Corporation) acoplada ao microscópio, foi possível visualizar a imagem do computador numa tela de vídeo (Color Video Monitor modelo OEV 142 da Olympus America Inc.).

Análise das imagens

Usando o programa Image Pro-Plus foi possível a análise das imagens digitalizadas em função do número de cristais presentes no campo visual. Foi avaliado o diâmetro médio de cada cristal.

2.2.2.- Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura

Seguindo a mesma rotina, foram preparadas as cápsulas de alumínio próprias para a análise em DSC. Após fusão e deposição das gorduras nas cápsulas (≈10 mg), estas foram mantidas a 25 e 29°C por 48h.

As amostras foram fundidas no calorímetro submetidas a um gradiente de temperatura de 5°C/min e de 2°C/min, entre 25°C (29°C) e 45°C, após permanecerem durante 1 min à temperatura inicial para equilibrar a amostra que foi manipulada.

3.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.- MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (PLM).

As gorduras cristalizadas por 48h foram observadas em microscópio de luz polarizada, com dois aumentos, 40X e 100X. Constatou-se que todas as gorduras cristalizaram-se a 25°C (Figura 2), porém somente o *T. bicolor* cristalizou-se após 48h a 29°C (Figura 3) na mesma intensidade que a 25°C. Os *T. cacao, T. grandiflorum, T. speciosum* e *T. sylvestre* conseguiram cristalizar, porém com pouca intensidade a 29°C. Apesar de todas as espécies (menos a *Herrania)* pertencerem ao mesmo gênero botânico, foram verificadas diferenças claras nos seus hábitos cristalinos.

Em geral, as três gorduras que pertencem à mesma seção botânica, comportam-se de forma semelhante: *T. grandiflorum, T. obovatum e T. subincanum*. Algumas diferenças entre elas foram observadas, pois o cupuaçu cristalizou a 25°C e a 29°C, sendo que as outras duas gorduras não cristalizaram a 29°C. Da mesma forma observamos que o cupuaçu apresentou cristais bem formados, com pouca presença de cristais mistos. Já o *T. obovatum* e o *T. subincanum* mostraram cristais mistos, esferulitos com presença de agulhas, o que pode ser devido à existência de impurezas ou, no caso do obovatum, por se tratar de uma gordura amarelada à presença de pigmentos, situação já referida por MARANGONI & HARTEL (1998), os quais demonstraram que a presença de componentes minoritários alterava o comportamento de cristalização da gordura.

A gordura de *T. bicolor* é branca quando sólida e cuja composição triglicerídica é muito simples, com mais de 50% de SOS (esteárico-oléico-esteárico). Cristaliza de uma forma completamente regular tanto a 25°C quanto a 29°C, se bem que em diferentes formas polimórficas. Na temperatura de 25°C são observados cristais que poderiam ser do tipo β′ totalmente regulares com tamanhos semelhantes e cristais talvez tipo β em muita menor quantidade. Entretanto, a tendência de cristalização a 29°C é totalmente diferente e também regular talvez na forma β, onde podem ser observados unicamente esferulitos tipo A (Figura 1).

O cacau cristaliza-se às duas temperaturas, mas com menor intensidade a 29°C, onde pode ser observado o menor tamanho dos cristais e não está muito claro o tipo de polimorfismo (apesar da semelhança com o que poderia ser uma forma β incipiente). À 25°C, dois tipos de cristais são formados, esferulitos tipo A, provavelmente na forma β, e alguns *clusters* de pequeno tamanho, (Figura 2). Na vasta literatura sobre polimorfismo da manteiga de cacau, encontram-se sempre comentários sobre a sua perfeita cristalização na forma β característica quando temperada corretamente, que é a base das suas tão desejáveis propriedades de fusão. No nosso caso, a manteiga analisada não era de muito boa qualidade, ou seja tratava-se de uma manteiga mole devido à elevada presença de ácidos oléico e linoléico. Além disso, esta amostra poderia contar com mais impurezas do que uma amostra comercial. Estes poderiam ser os motivos da presença de vários tipos de cristais diferentes.

As amostras de *Herrania mariae* constituem um tipo de cristal completamente indefinido, de grande tamanho (Tabela 2) e constatou-se a presença de grande quantidade de gordura líquida.

As gorduras de *T. speciosum* e *T. sylvestre* apresentaram comportamento semelhante, característico de rápida cristalização, representado pela grande quantidade de pequenos cristais formados (Tabela 2). O tipo de cristal não pode ser identificado, porém há presença de alguns cristais de forma β′, já observados em cupuaçu e em *T. bicolor* a 25°C.

Tabela 2. Diâmetro médio (μm) dos cristais formados a 25°C por 48h, observados em PLM.

Espécies	Aumento 40x	Aumento 100x
T. cacao	62,0	30,1
T. sylvestre	35,2	27,5
T. speciosum	24,3	28,3
T. bicolor	144,3	118,8
T. grandiflorum	54,0	42,8
T. subincanum	100,1	118,1
T. obovatum	83,3	185,8
Herrania mariae	351,5	452,6

As medições através de PLM foram realizadas em dois aumentos de lente (40X e 100X). Para poder observar com maior nitidez os cristais formados consideramos o aumento 100X como mais confiável. Entretanto, a medição do tamanho médio dos cristais mostrou ser mais fidedigna com o aumento de 40X, pois os campos escolhidos para a medição são mais representativos.

3.2.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Uma vez cristalizadas por 48 horas, as amostras foram submetidas à fusão em DSC. Dois gradientes de aquecimento foram aplicados com a finalidade de observar o maior número possível de transições. Desta forma seria mais fácil correlacionar os eventos de fusão observados em DSC com os cristais identificados por PLM.

Em primeiro lugar, quando a amostra é aquecida mais vagarosamente a 2°C por minuto, o pico máximo é atingido a uma temperatura menor, o processo de fusão acaba antes, e em geral, por se tratar de um processo mais lento, o pico se alarga e achata, ou seja a fusão é menos intensa.

Como já foi observado no microscópio, a gordura de *T. bicolor* foi a que se mostrou mais cristalizada de uma forma mais uniforme e regular. Os dados obtidos por DSC corroboram esta observação pois constituem os maiores valores de área e altura de pico obtidos para os dois gradientes. Na Tabela 3 pode ser observado o resultado da fusão da amostra de *bicolor* cristalizada a 29°C, onde foi observada unicamente a

forma β. Vemos que na temperatura máxima do pico, a área e a altura são maiores que as correspondentes à mesma gordura cristalizada a 25°C, onde foram observados cristais de β´.

Tabela 3. Parâmetros de fusão após cristalização a 25°C obtidos por DSC (5°C/min).

Espécies	Onset °C	T máx. °C	T final °C	Área J/g	Altura W/g
T. cacao	32,0	35,0	42,8	33,2	0,6
T. sylvestre	30,5	40,6	48,5	25,1	0,2
T. speciosum	30,4	41,5	51,7	42,8	0,3
T. bicolor	32,1	37,1	44,7	**85,4**	**1,4**
T. grandiflorum	31,0	38,5	43,1	69,7	0,9
T. subincanum	31,3	37,3	43,5	31,3	0,3
T. obovatum	26,2	33,9	40,0	29,1	0,4
H .mariae	26,4	36,4	39,3	27,7	0,4
*T. bicolor**	36,5	42,2	45,0	**101,2**	**1,5**

*somente uma amostra de *T. bicolor* foi analisada a 29°C

A fusão das outras gorduras, quando cristalizadas a 29°C, não foi detectada pelo calorímetro, indicando a ausência de cristalização, corroborando os dados de observação no PLM.

Na Tabela 3 também pode ser observado a diferença dos valores dos parâmetros obtidos da medida da fusão no DSC da manteiga de cacau em função da temperagem, com relação aos dados apresentados no Capítulo 3 desta tese.

No caso da gordura de *T. obovatum*, os dados de DSC também foram coerentes com aqueles obtidos por PLM. Como foi comentado, a presença de componentes minoritários (trata-se da única gordura amarelada), pode ter levado à formação de cristais mistos. No calorímetro, os parâmetros obtidos para esta gordura indicam em todo caso uma cristalização mais irregular e menos intensa quando comparados aos das outras gorduras da mesma seção: *T. grandiflorum* e *T. subincanum*.

A manteiga de cacau registrou nos dois gradientes de velocidade estudados parâmetros de temperatura do pico máximo menores que todas as outras espécies. Outro fato destacável em geral foi o fato de que o pico de fusão foi o mais estreito, a 5°C/min, corroborando as propriedades relatadas na literatura da rápida fusão do chocolate.

Tabela 4. Parâmetros de cristalização obtidos por DSC (2°C/min).

Espécies	Onset °C	T máx. °C	T final °C	Área J/g	Altura W/g
T. cacao	29,1	32,3	40,9	48,1	0,4
T. sylvestre	33,2	38,7	48,8	20,7	0,1
T. speciosum	35,4	39,7	51,5	36,9	0,1
T. bicolor	32,4	36,8	40,2	**66,6**	**0,6**
T. grandiflorum	30,2	37,9	41,5	64,3	0,4
T. subincanum	28,3	37,7	41,7	50,1	0,3
T. obovatum*	30,0	31,9	41,0	30,4	0,2
H. mariae	31,8	35,6	39,5	18,9	0,1

O *T. grandiflorum* surpreendeu quando fundido a 2°C/min (Tabela 4), pois mostrou parâmetros de fusão muito semelhantes aos da manteiga de cacau, com a vantagem de apresentar maior temperatura do pico máximo, indicando melhor cristalização a 25°C.

A gordura de *Herrania*, apresentou comportamento térmico bastante parecido com o cupuaçu em relação as temperaturas onset, máxima e final, porém é difícil de explicar, pois a formação cristalina foi totalmente diferente.

As amostras de *T. sylvestre* e *T. speciosum* mostraram fusões a altas temperaturas, porém de pouca intensidade refletida na pouca altura do pico máximo, características típicas de gorduras de rápida cristalização, como já foi observado através do PLM.

4. CONCLUSÕES

As duas técnicas usadas se mostraram muito úteis no estudo da cristalização de gorduras, e sobretudo, complementares em caso de dúvida.

As gorduras analisadas apresentaram comportamentos diferentes nas duas temperaturas, indicando características polimórficas, pois há preferência de cristalização em função da temperatura. Assim, todas as gorduras cristalizaram na mesma proporção à temperatura de 25°C, porém somente aquelas mais duras, com maior teor de ácidos graxos saturados conseguiram cristalizar a 29°C.

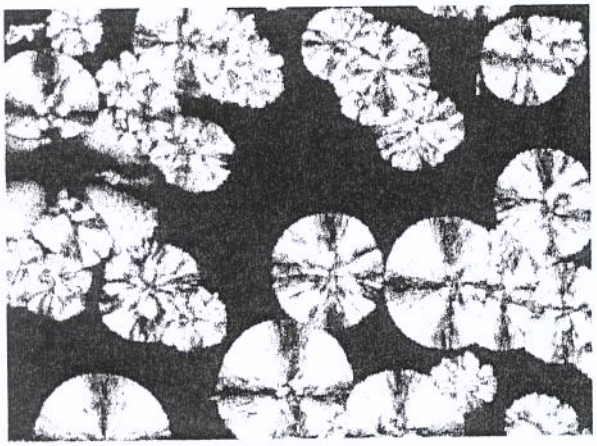
Em geral, os tipos de cristais obtidos foram coerentes com a classificação botânica do gênero *Theobroma*, estando divididas as amostras em quatro grupos: o cacau, o grupo do *T. grandiflorum, T. subincanum* e *T. obovatum*, muito semelhante ao cacau; o *T. bicolor,* que se destacou pela regularidade dos cristais, e o quarto grupo composto pelo *sylvestre e speciosum* que se diferenciaram pela rapidez de cristalização e pelo menor tamanho dos cristais formados.

Esta análise microscópica aportou mais um fato para apoiar a classificação botânica da Herrania mariae como Herrania e não como pertencente ao gênero Theobroma, pois a cristalização é diferente de todas as outras gorduras, destacando-se pela formação de cristais grandes, planos e não esféricos.

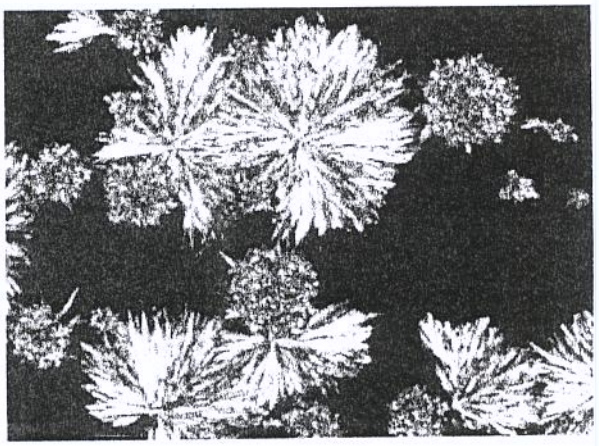
Agradecimentos

Ao Dr. Luiz Antônio Gioielli, pelo uso do microscópio, à FAPESP pela bolsa concedida, ao CPATU-EMBRAPA, Belém, PA, Brasil pela colheita e envio dos frutos de cupuaçu,

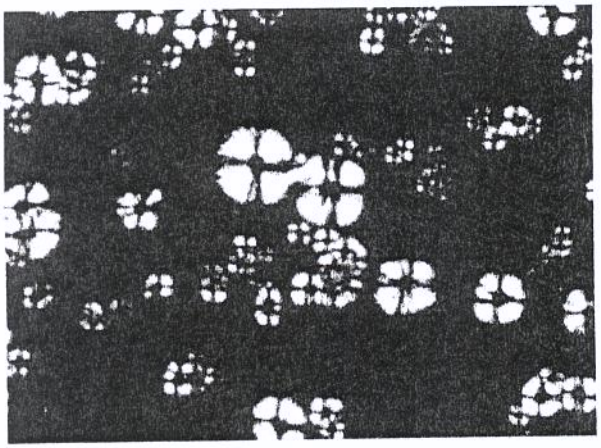
T. bicolor



T. cacao



T. grandiflorum



Herrania

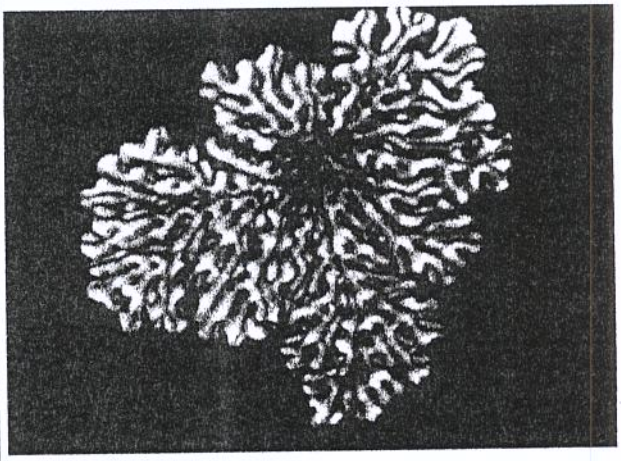
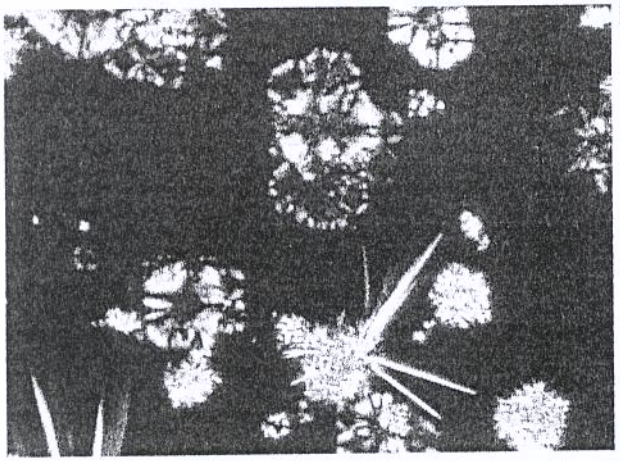


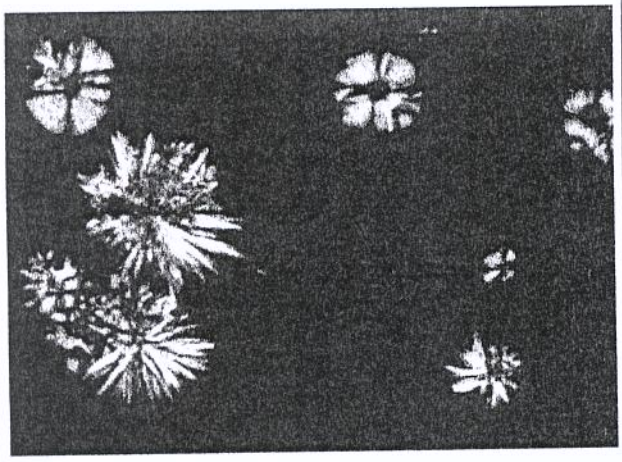
Figura 2. Gorduras de de *Theobroma* e *Herrania* (100X) após 48h a 25ºC.

T. obovatum



T.s peciosum

T. subincanum



T. sylvestre

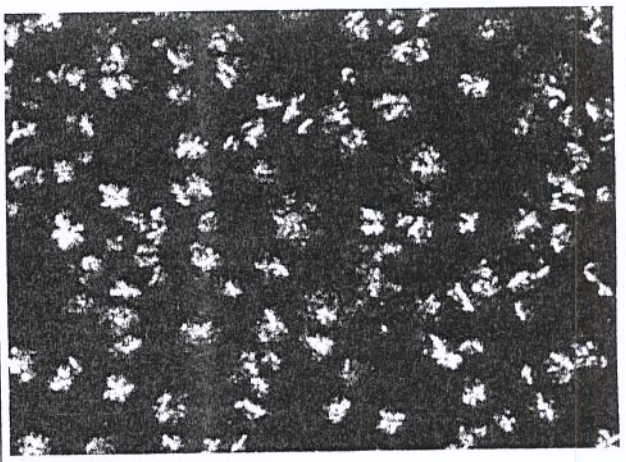
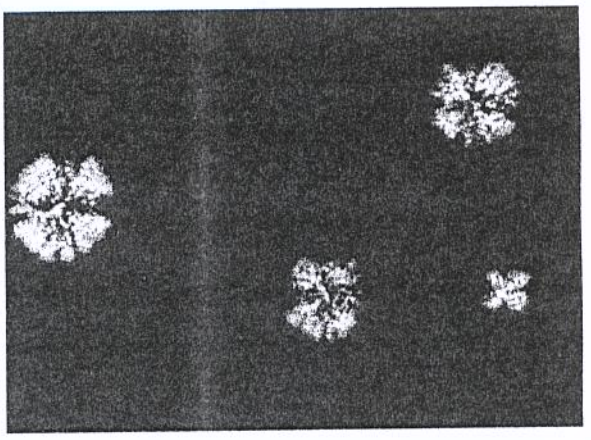


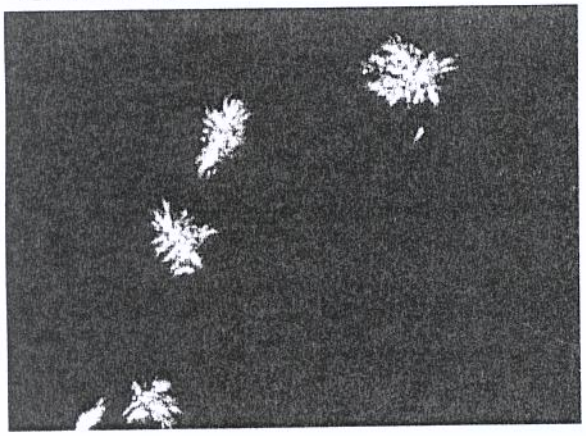
Figura 2. Gorduras de *Theobroma* e *Herrania* (100X) após 48h a 25ºC (cont.)

T. bicolor

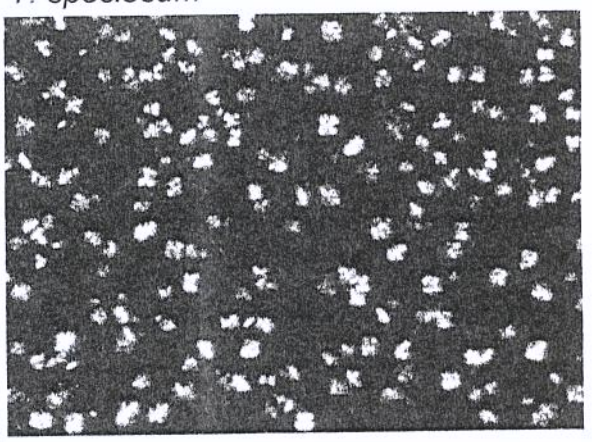
T. cacao



T.grandiflorum



T. speciosum



T. sylvestre

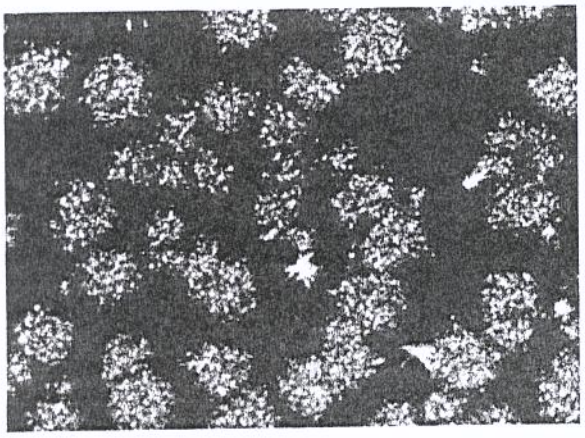


Figura 3. Gorduras de *Theobroma* e *Herrania* (100X) após 48h a 29ºC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERGER, K.G.; JEWELL, G.G. & POLLITT, J.M. Cap 12: Oils and Fats. In: VAUGAN, J.G. Food Microscopy. London: Academic Press, 1979. p: 445-497.
2. GERMAN, J.B. & SIMONEAU, C. Phase transitions of edible fats and triglycerides: Theory and applications. In: RAO, M.A., HARTEL, R.W., eds – Phase/State transitions foods. New York: Marcel Dekker, 1998. p.187-216.
3. GILABERT-ESCRIVÁ, M.V.; GONÇALVES, L.A.G.; SILVA, C.R.S. & FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behavior of fats from seeds of brazilian amazonian *Theobroma* species. **Journal of Food Science and Agriculture.** Disponível em: http://www.wiley.co.uk/sci
4. GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; GIOIELLI, L.A. & SIMÕES, I.S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II. – Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y aceites**. v.52, n.6. nov/dez, 2001.
5. IDRIS, N.A.; DEMAN, L.; TANG, T.S. & CHOMG, C.L. Chemical composition and physical properties of soft margarines sold in Malasia. JAOCS. v.73, n.8, p.995-1001. 1996. Champaign.
6. MARANGONI, A.G. & HARTEL, R.W. Visualization and structural analysis of fat crystal networks. Food Technology. v 52, n 9, p 46-51, 1998. Chicago.
7. MEARA, M.L. Problems of fats in the food industry. Cap. 10 (193-213) in: HAMILTON, R.J. & BHATI, A. Ed: Fats and Oils: Chemistry and Technology. London Applied Science (1980).
8. NAWAR, W.W. Lipids, In: FENNEMA, O.R. Ed. Food Chemistry 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1985. p. 139-244.
9. POSTMUS, E.; DEMAN, L. & DEMAN, J.M. Composition and physical properties of north american stick margarines. **Can. Inst. Food Sci. Technol**. v.22, n.5, p.481-486. May, 1989.
10. SIMÕES, I.S. & GIOIELLI, L.A. Cristalização e polimorfismo de gorduras. **Óleos e Grãos.** v.50, p 20-29. Set/out 1999.

CONCLUSÃO GERAL

As gorduras extraídas de Theobromas obtidos do CPATU-EMBRAPA, Belém, PA, Brasil, foram caracterizadas em termos de composição e de comportamento térmico com DSC, com o objetivo de se obter dados concretos de várias matérias primas, nativas da floresta amazônica, com grande potencial produtivo como culturas orgânicas e assim providenciar mais uma fonte de renda para a população local.

A composição destas gorduras em geral é levemente diferente da manteiga de cacau. Porém haveria a possibilidade de pesquisar mais nas possíveis misturas entre elas para obter um equivalente da manteiga de cacau. Entretanto, todas elas poderiam ser usadas em recheio e derivados do chocolate.

A fusão de todas elas foi diferente da manteiga de cacau, apresentando dos picos de fusão, significando a presença de cristais instáveis, o que implica uma estrutura cristalina menos regular e estruturada.

Os testes de cristalização estática revelaram uma gordura com cristalização muito regular como o *T. bicolor*, assim como um grupo de gorduras com padrões gerais de cristalização muito semelhantes à manteiga de cacau. A gordura de *Herrania* apresentou cristais completamente diferentes aos do gênero *Theobroma*.

Testes de aplicação da gordura de cupuaçu realizados em bolos e sorvetes foram bem sucedidos, embora com características levemente diferentes dos produtos elaborados com gordura comercial, forneceram produtos bem aceitos pelos consumidores.

Como conclusão final, consideramos que as gorduras de *Theobromas* analisadas constituem uma interessante fonte de gorduras livres de ácidos graxos *trans*, com aplicação clara na indústria de alimentos em substituição de gorduras hidrogenadas.